TRANSPOSITION ÉNONE-BENZÈNE

PAR

PHILIPPE BEY

STRASBOURG 1967

N° d'ordre 424

THÉSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR -ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PHILIPPE BEY
INGÉNIEUR E.N.S.C.S.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

TRANSPOSITION ÉNONE-BENZÈNE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 9 septembre 1967 devant la Commission d'examen

M. G. OURISSON	Président
M. A. DREIDING	Membre du Jury
M. P. FEDERLIN	Membre du Jury
M. J. P. SCHWING	Membre du Jury

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer — Nouvelle Cité 17 — 67 Lingolsheim

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P.L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch.SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie experimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie Organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI.....	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF.....	T.	Physique générale
J. FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG.....	T.	Physique
J.P. LONCHAMP.....	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A. ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH.....	T.	Microbiologie
A. SIGOT.....	P.S.C.	Zoologie

J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.F. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
R. OMNES	P.S.C.	Physique théorique
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maîtres de Conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP	Chimie Organique

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A mes parents,

à Monique,

à Thierry,

et à tous nos amis.

Monsieur le Professeur OURISSON,

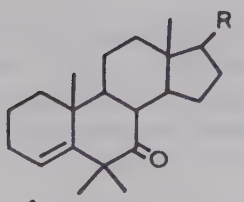
Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail n'a pu être mené à terme que grâce à vos conseils éclairés et vos encouragements répétés. Je suis heureux de compter parmi vos élèves et d'avoir pu profiter pleinement du climat scientifique et humain régnant dans votre laboratoire.

Je remercie tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce travail, tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique.

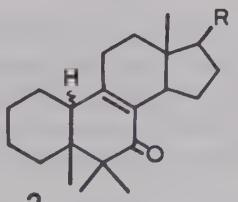
INTRODUCTION

En 1962 F. Lederer et G. Ourisson ont obtenu par réduction de la diméthyl-6,6 cholestène-4 one-7 1 dans les conditions de Clemmensen un hydrocarbure possédant une double liaison tétrasubstituée. Pour expliquer ce résultat il fallait supposer une migration du méthyle angulaire 19. L'obtention (avec un rendement égal à 70 %) de la cétone α,β-éthylénique 2 par traitement de la cétone 1 dans un mélange d'acide bromhydrique et d'acide acétique leur a permis de vérifier cette hypothèse.



1

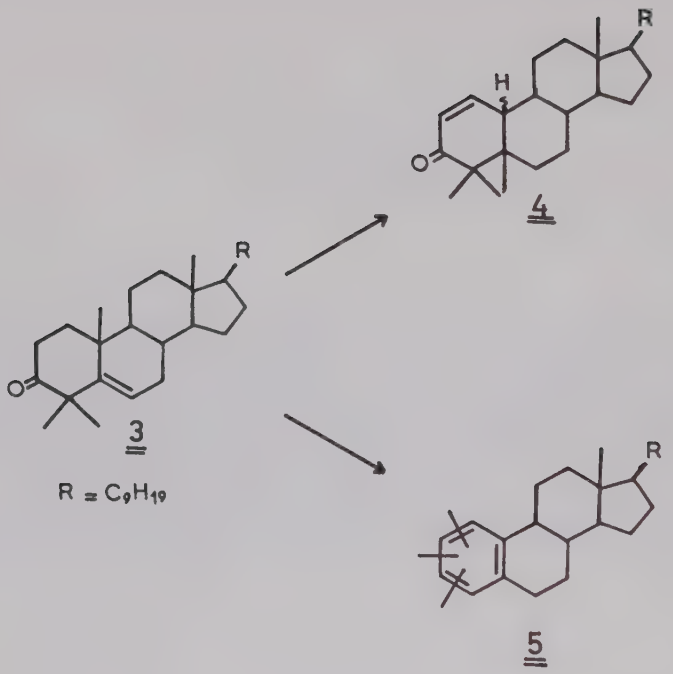
R = C_9H_{19}



2

R = C_9H_{19}

Afin de voir dans quelle mesure la migration du méthyle 19 pouvait être généralisée, F. Lederer a traité, dans les mêmes conditions acides, la diméthyl-4,4 cholestène-5 one-3 3. La symétrie formelle existant entre les cycles A et B des deux cétones 1 et 3 laissait espérer la formation de la cétone α,β-éthylénique 4.



En fait, un hydrocarbure aromatique pentasubstitué 5 possédant trois méthyles sur le cycle aromatique a été isolé. Cette transposition était le premier exemple d'une aromatisation directe d'une énone ; elle a été dénommée transposition énone-benzène, par analogie avec les réarrangements diénol-benzène et diénone-phénol.

L'étude du mécanisme de cette transposition, entreprise par F. Lederer dans les séries stéroidiques, s'était heurtée à deux difficultés majeures : identification des produits de réarrangement et problèmes des réactions secondaires ; elle n'avait de ce fait pas abouti .

Nous avons repris l'étude dans la série bicyclique où les difficultés précédentes se trouvent éliminées. Les résultats obtenus et leurs interprétations font l'objet de cette thèse.

Notre travail comprend quatre chapitres qui ont été écrits et présentés sous forme de publications indépendantes.

- Le premier chapitre traite du mécanisme de l'aromatisation des substrats ne possédant pas de substituant à la jonction des cycles.

- Le deuxième traite du mécanisme de l'aromatisation des substrats possédant un méthyle angulaire.

- Le troisième est consacré au mécanisme de la transposition effectuée dans les conditions de Schmitt et Panouse.

- Enfin, dans le dernier chapitre, nous précisons certains intermédiaires instables qui ont été mis en évidence par l'emploi de milieu acide deutérié.

C H A P I T R E I

TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES DEPOURVUS DE SUBSTITUANT A LA JONCTION DES CYCLES

En 1963, F. Lederer et G. Ourisson ont observé que le traitement en milieu acide des cétones β,γ-éthyléniques 1a, 1b et 1c conduisait à la formation d'un composé benzénique substitué par deux ou trois méthyles et dépourvu de fonction oxygénée autre que la fonction acétate en 17 (1).

Cette transposition était le premier exemple d'une aromatisation directe d'une énone. Depuis, différents auteurs ont décrit des réactions semblables sans toutefois en discuter la généralité et sans en étudier le mécanisme (2,3,4,5,6,7,8,9).

Les premières études concernant le mécanisme de cette transposition, effectuées dans les séries du cholestane 1c, de l'androstane 1b et de l'oestrane 1a, avaient conduit F. Lederer aux conclusions suivantes (1b):

- Le système énonique peut être protoné sur la double liaison ou sur le carbonyle. Il en résulte la formation des ions 2 et 3 qui conduisent respectivement à la cétone α,β-éthylénique 4 (lorsque R=H) et à l'hydrocarbure 5 suivant les mécanismes indiqués dans le tableau 1.

- La cétone α,β-éthylénique 4 ne se forme que dans les milieux faiblement acides où la transposition en hydrocarbures aromatiques 5 se fait lentement.

La structure de la cétone 4 avait pu être établie à partir du produit d'hydrogénation catalytique identifié à la diméthyl-4,4 acétoxy-17β oestranone-3. Par contre, celle des hydrocarbures 5 n'était que postulée (uniquement d'après leurs propriétés spectrales) ; elle n'avait pas pu être vérifiée du fait de l'absence de produits de référence.

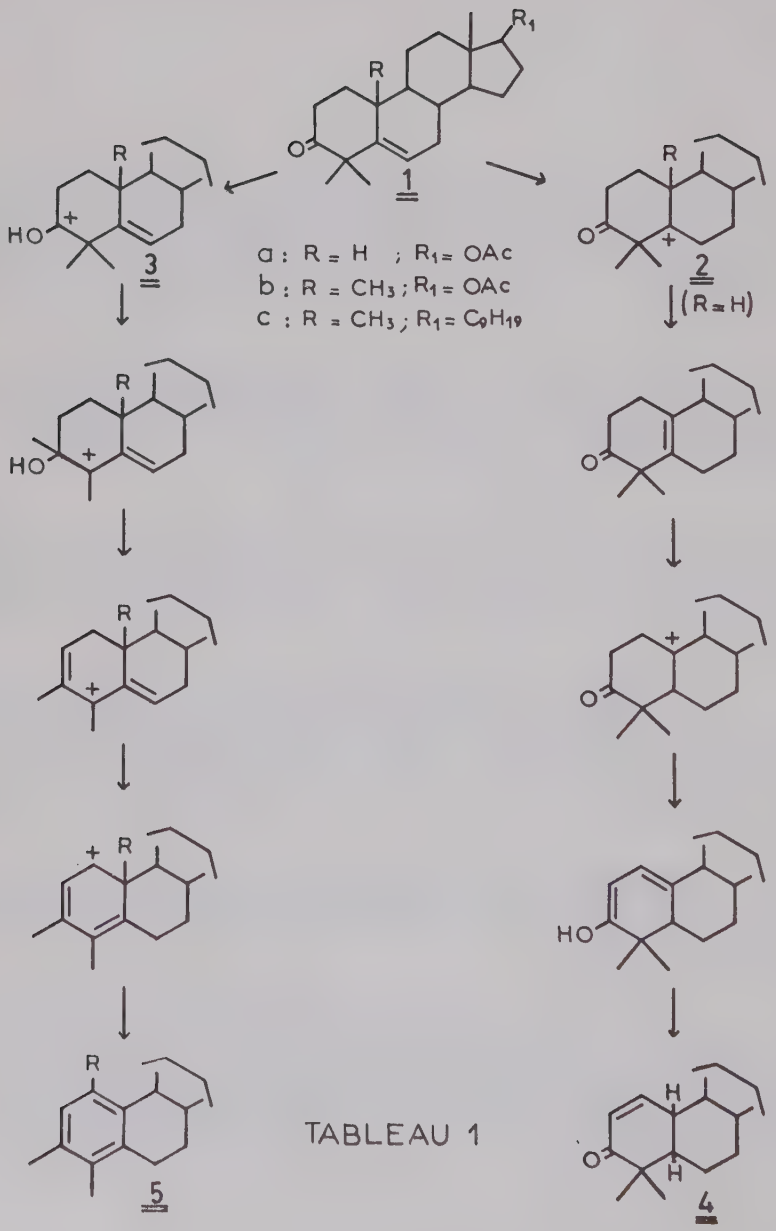
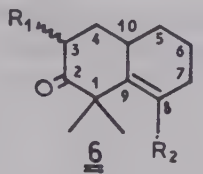


TABLEAU 1

La synthèse non ambigüe des hydrocarbures 5 ayant échoué (10)*, nous avons alors repris l'étude dans la série bicyclique où les produits susceptibles de se former au cours du réarrangement sont connus ou d'un accès facile par voie de synthèse (11).

L'étude de la transposition des cétones hydronaphtaléniques 6a, 6b et 6c, ne possédant pas de substituant à la jonction des cycles (correspondant par conséquent au cas où R=H dans les séries précédentes), que nous présentons dans ce mémoire, nous a permis :



6 R_2

a : $R_1 = R_2 = H$
b : $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
c : $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

1°) de vérifier que, dans les milieux à faible pouvoir nucléophile, le mécanisme postulé par F. Lederer est correct ;

2°) de mettre en évidence, dans les milieux possédant un caractère nucléophile, un second mécanisme d'aromatisation pouvant conduire à la formation d'hydrocarbures présentant un squelette indanique ;

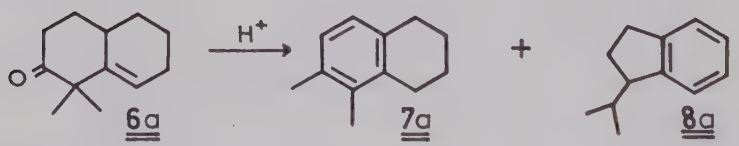
---

* Tsuda et coll. (8) ont identifié l'hydrocarbure obtenu par transposition de la cétone 1c à la triméthyl-1,3,4 19-nor cholestatriène-1,3,5 (10) 5c par comparaison avec un échantillon préparé par réarrangement diénol-benzène du diméthyl-3ξ,4 cholestadiène-1,4 ol-3ξ. Ce résultat ne constitue pas une preuve de la structure de l'hydrocarbure 5c. Nous montrerons, en effet, dans le mémoire suivant que les deux transpositions passent par les mêmes intermédiaires et donnent un mélange de deux isomères.

3°) de montrer que la formation de la cétone conjuguée 4 est réversible, expliquant ainsi pourquoi cette dernière n'avait été observée que dans les milieux faiblement acides.

TRANSPOSITION DE LA Δ^8-DIMETHYL-1,1 OCTALONE-2 6a

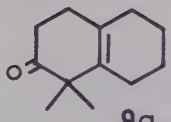
La Δ^8- diméthyl-1,1 octalone-2 6a, traitée en milieu acide, se transpose quantitativement en un hydrocarbure aromatique identifié, par comparaison avec un échantillon authentique*, à la diméthyl-5,6 tétraline 7a. Celle-ci peut toutefois, suivant le milieu utilisé, être



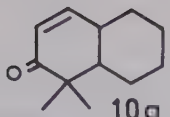
ou non accompagnée d'isopropyl-1 indane 8a. L'hydrocarbure indanique, qui se forme en faible quantité, a été caractérisé dans le mélange par comparaison avec un échantillon authentique (temps de rétention en CPV, présence dans le spectre de RMN de deux doublets centrés à 45 Hz et à 59 Hz (J = 7 Hz) caractéristiques du groupe isopropyle).

En arrêtant la transposition à mi-réaction, on isole, à côté des hydrocarbures 7a et 8a, les cétones 9a et 10a, isomères de

* Le produit 7a a été fourni par Mademoiselle Dvolaitzki (Collège de France).



9a



10a

l'octalone de départ. La structure de 9a découle de ses propriétés spectrales et analytiques (voir partie expérimentale) et celle de 10a a été établie par comparaison avec un échantillon obtenu par débromhydratation dans l'hexamétapol* de la bromo-3α diméthyl-1,1 trans-décalone -2 (12). Cette isomérisation de la double liaison, qui procède par protonations et déprotonations successives (voir tableau 1) et que l'on observe dans tous les milieux acides protiques, est réversible ; nous avons pu équilibrer les deux octalones précédentes avant que la réaction d'aromatisation n'ait lieu, en les traitant séparément dans l'acide acétique à 50° en présence d'acide bromhydrique pendant 12 h ; le mélange obtenu est identique, quel que soit l'isomère de départ et comprend environ 40 % de cétone conjuguée et 60 % de cétone non conjuguée. Dans tous les autres milieux, l'aromatisation se produit avant que l'on puisse atteindre l'équilibre thermodynamique entre les deux isomères 9a et 10a.

Cet équilibre entre les différents isomères de position de la double liaison de l'octalone 6a pose le problème de savoir quel est le substrat qui subit la transposition aromatisante. En suivant la réaction par RMN et également en opérant dans un milieu aprotique ne permettant plus l'isomérisation de la double liaison (ces résultats sont exposés en détail plus loin), nous avons pu déterminer qu'il s'agit de l'isomère 9a, c'est-à-dire de celui qui possède la double liaison à la jonction de cycle.

---

* Le pouvoir débromhydratant de l'hexamétapol fait actuellement l'objet d'une étude.

MECANISME DE LA TRANSPOSITION

Si l'on considère le tableau 2, dans lequel sont résumés les résultats obtenus dans différents milieux, on constate que l'hydrocarbure indanique 8a ne se forme que dans les milieux présentant un caractère nucléophile (la seule exception étant le cas de l'acide p-toluène sulfonique dans l'acide acétique).

TABLEAU 2

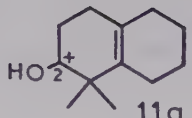
Influence du milieu sur la transposition de l'octalone 6a

milieu	hydrocarbure formé* 7a	8a	température	temps de réaction
CF_3COOH	98 %	0 %	80°	48 h
HCOOH	98 %	0 %	100°	72 h
p-TsOH/HCOOH	98 %	0 %	100°	3 h
BF_3Et_2O/C_6H_6	99 %	0 %	85°	2 h
APP	98 %	0 %	100°	10 mn
$HBr/AcOH/H_2O$	97 %	2 %	130°	4 h
**HBr/AcOH	93 %	6 %	130°	72 h
**p-TsOH/AcOH	90 %	3 %	130°	72 h
**p-TsOH/$HOCH_2CH_2OH$	98 %	1 %	140°	72 h

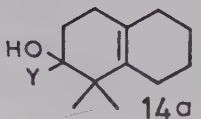
* Les proportions des hydrocarbures ont été déterminées par CPV sur SE-30 3 % chrom.W. temp.125°, et sur PG 15 % chrom.W. temp.140°. Les valeurs indiquées correspondent aux pourcentages de chaque isomère dans la fraction hydrocarbonée isolée après transposition.

** Toutes les réactions ont été poursuivies jusqu'à disparition totale des produits cétoniques à l'exception de celles marquées de deux astérisques.

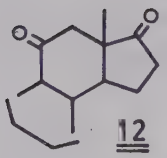
La forme protonée 11a de l'octalone 9a a deux possibilités d'évolution :



11a

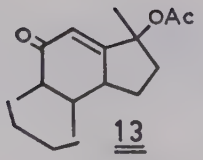


14a



12

$HClO_4$
Ac_2O



13

- soit se transposer par migration d'une liaison voisine au centre électronique déficient (carbone 2). Ce type de transposition a des antécédents : en particulier le réarrangement de cétone en cétone (3) ainsi que celui de la dicétone 12 en cétone conjuguée 13 (14)

- soit être neutralisée par une entité nucléophile présente dans le milieu pour donner le composé d'addition 14a. Cette réaction correspond à l'addition nucléophile classique sur le carbonyle (42).

MILIEUX A FAIBLE CARACTERE NUCLEOPHILE

Dans les milieux à faible pouvoir nucléophile tels que l'acide formique, l'acide trifluoroacétique, l'acide polyphosphorique, l'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène, seule la première possibilité d'évolution de l'ion 11a doit être considérée.

L'orbitale libre p de l'ion carbonium oxonium 11a* est per-

* Nous avons supposé que l'octalone 9a réagissait sous la forme entièrement "protonée". Le raisonnement reste valable si le carbonyle n'est que "partiellement" protoné. Seule la répartition électronique le long de la liaison carbone-oxygène est modifiée.

pendiculaire au plan défini par les carbones 1, 2 et 3 (plan $C_1C_2C_3$). D'après le principe du recouvrement maximum des orbitales, le carbone qui migre doit arriver de préférence perpendiculairement au plan $C_1C_2C_3$ [(Ceci est confirmé par tous les mécanismes d'attaque de nucléophiles sur le carbonyle (15)] 7. La projection de Newman, le long de la liaison C_1/C_2, du conformère le plus stable de l'ion 11a * (figure 1) montre que la liaison C_1/C_9 se trouve pratiquement dans le plan $C_1C_2C_3$ et que

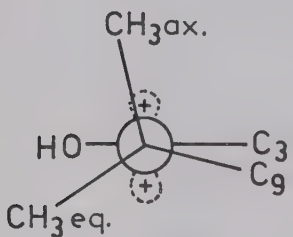
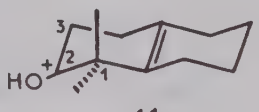


FIGURE 1

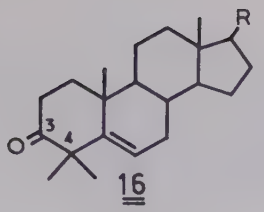


11a

seul le méthyle axial est en bonne position pour obéir au principe précédent. Par conséquent, le système évoluera uniquement vers la formation de l'ion 15a ; celui-ci par déshydratation et déprotonation donnera la diméthyl-5,6 tétraline 7a (voir tableau 3, p. 17). Dans les milieux à faible pouvoir nucléophile le mécanisme postulé par F.Lederer se trouve donc justifié.

A l'appui de ce mécanisme, Nozoe et coll. ont montré que les dialkyl-4,4 cholestène-5 one-3 16 se transposent par migration stéréospécifique du substituant 4α (16). Il faut supposer que le système adopte la conformation bateau dans l'état de transition (voir les projections de Newman le long de la liaison C_3/C_4 des deux conformères

* L'ion 11a garde la même géométrie que l'octalone 9a étant donné qu'il n'y a pas de changement d'hybridation au niveau du carbone 2.



16

R = C_9H_{19}

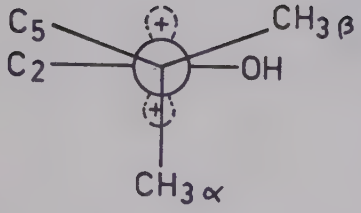


FIGURE 2

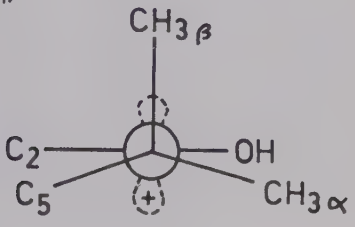


FIGURE 3

possibles : bateau : figure 2, chaise : figure 3), ce qui est en accord avec les résultats de Levisalles et coll. (17) et de Mazur et coll. (18) concernant la conformation du cycle A des Δ^5-diméthyl-4,4 céto-3 stéroïdes.

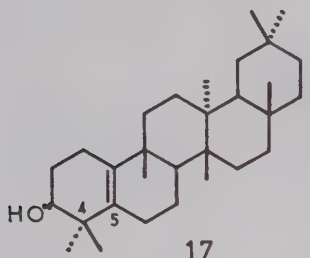
MILIEUX POSSEDANT UN CARACTERE NUCLEOPHILE

Par contre, dans les milieux possédant un caractère nucléophile tels que l'acide bromhydrique dans l'acide acétique ou l'acide p-toluène-sulfonique dans l'éthylène glycol, les deux voies d'évolution possible de l'ion 11a seront en compétition; à côté de l'hydrocarbure tétralinique précédent 7a il se formera également le composé 14a (avec Y = Br ou $-OCH_2CH_2OH$).

Or, en milieu acide ce type de composé d'addition 14a n'est pas stable ; il tend à se solvolyser pour redonner la cétone de

départ*

Sengupta et coll. (20) ont montré que, dans la solvolyse des glutène-5 (10) ol-3 17, les liaisons C_4/ méthyle axial ou C_4/C_5 participent à l'ionisation selon que l'alcool possède la configuration α ou la configuration β. D'après ces résultats, il semble raisonnable d'admettre que,de la même manière, suivant la configuration α ou β du



17

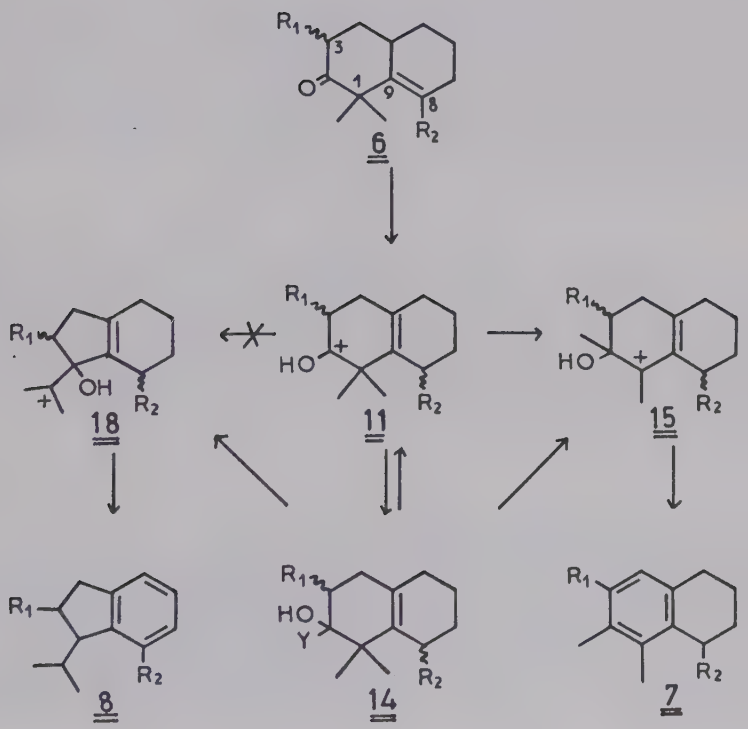
groupe éliminé, la solvolyse du composé d'addition 14a se fasse avec participation des liaisons C_1/méthyle axial et C_1/C_9 et conduise par conséquent respectivement à la formation des ions 15a et 18a ; ce dernier, par déshydratation, isomérisation et déprotonation donnera l'isopropyl-1 indane 8a. (tableau 3).

Les conditions stéréoélectroniques permettant la participation des liaisons C_1/méthyle axial et C_1/C_9 dans la solvolyse du composé 14a étant réalisées, les deux réactions pourront entrer en compétition et la proportion des ions 15a et 18a formés dépendra donc uniquement des facteurs électroniques et stériques. Une substitution différente du substrat modifiera ces facteurs en créant des contraintes supplémentaires, soit dans l'état fondamental, soit dans les états de transition et par voie de conséquence entrainera une variation dans les proportions relatives des hydrocarbures indaniques et tétraliniques.

En particulier, l'introduction d'un groupe méthyle sur le carbone 8 (octalone 6c) crée, par interactions entre atomes non liés avec le gem diméthyle, une forte contrainte supplémentaire dans l'état fondamental du composé 14c. Celle-ci s'élimine uniquement avec la sol-

* Pour une étude approfondie de cette réaction, voir réf. 19.

TABLEAU 3



a : $R_1 = R_2 = H$
b : $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
c : $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

volyse du groupe β ; elle devrait donc, dans des conditions expérimentales identiques *, favoriser la formation de l'ion 18c par rapport à celle de l'ion 18a. Au contraire la présence d'un méthyle sur le carbone 3 (octalone 6b) crée dans l'état de transition conduisant à l'ion 18b une forte interaction puisqu'il s'éclipse soit avec le groupe hydroxyle (ou Y) non éliminé, soit avec l'isopropyle. Elle devrait donc défavoriser la formation de cet ion par rapport à celle de l'ion 18a.

Ces hypothèses ne sont évidemment valables que dans la mesure où l'introduction de substituants supplémentaires dans le substrat n'empêche pas la formation du composé d'addition 14 et ne modifie pas de manière sensible les facteurs électroniques**. Les résultats de la transposition des octalones 6 dans les conditions de Schmitt, Panouse (2) où l'aromatisation se fait uniquement par un intermédiaire du même type que 14 (21) montrent qu'il en est bien ainsi.

La formation des ions 15b et 15c par migration de la liaison C_1/C_9 dans les acides conjugués des octalones 9b et 9c étant exclue, les octalones 6b et 6c se transposent dans les milieux à faible pouvoir nucléophile uniquement en hydrocarbures tétraliniques 7b et 7c, les résultats expérimentaux résumés dans les tableaux 4 et 5 confirment bien les hypothèses précédentes.

---

* Les formations du composé d'addition 14 et de l'ion 15 à partir de l'acide conjugé 11 sont également en compétition. Un changement dans l'acidité ou dans le pouvoir nucléophile du milieu modifiera la proportion de composé d'addition 14. Ceci entraînera une variation dans la quantité totale d'hydrocarbure indanique, indépendamment de la variation due aux effets stériques. Comparer dans les tableaux 4 et 5 les proportions relatives d'hydrocarbures indaniques et tétraliniques formés par transposition d'un même substrat dans deux milieux différents.

** Seule une accélération de la transposition aromatisante par rapport à la réaction d'isomérisation en cétone conjuguée a été observée avec l'octalone 6c ; l'isomère 10c se formant en trop faible quantité n'a pas pu être isolé. L'octalone 6b donne une réaction semblable à l'octalone 6a . L'isomère conjugué 10b a été caractérisé d'après ses propriétés spectrales (cf. partie expérimentale).

TABLEAU 4

Transposition des octalones 6 dans $HBr/H_2O/AcOH$

octalones 6	h.c. formés 7	8	temp.	temps de réaction
a	97 %	2 %	130°	4 h
b	100 %	0 %	130°	4 h
c	90 %	6 %	130°	4 h

TABLEAU 5

Transposition des octalones 6 dans $p\text{-TsOH}/HOCH_2CH_2OH$

octalones 6	h.c. formés 7	8	temp.	temps de réaction
a	98 %	1 %	140°	72 h
b	100 %	0 %	140°	72 h
c	78 %	20 %	140°	72 h

Indications générales : voir tableau 2

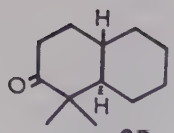
La structure de l'hydrocarbure 7b a été établie par comparaison avec un échantillon authentique obtenu suivant la synthèse de Tucker (22) et celle de 7c, par identification de son produit de déshydrogénation sur Pd/C avec le triméthyl-1,2,8 naphtalène 19b (23). Quant à l'hydrocarbure indanique 8c sa structure découle de ses propriétés spectrales et analytiques. Son spectre de RMN est en effet caractéristique d'un isopropyl-1 indane mono-méthylé sur le noyau aromatique (deux doublets centrés à 38 Hz et à 60 Hz avec J = 7 Hz et un singulet à 136 Hz). N'étant superposable à aucun des spectres des méthyl-4,

méthyl-5 et méthyl-6 isopropyl-1 indanes (24), par élimination, nous en avons déduit que le méthyle se trouvait en position 7.

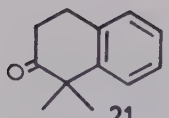
CONCLUSION

En conclusion, l'aromatisation des cétones β,γ-éthyléniques 6 ne possédant pas de substituant angulaire procède suivant deux mécanismes différents selon que le milieu possède ou non un pouvoir nucléophile. Toutefois, l'obtention d'isopropyl-1 indane lors de la transposition de l'octalone 6a par l'acide p-toluènesulfonique dans l'acide acétique ne peut être expliquée par aucun des deux mécanismes précédents : l'ion acétate étant un nucléophile faible, au même titre que l'ion formiate ou trifluoroacétate, il est peu probable qu'il puisse attaquer l'acide conjugué 11a pour donner le composé d'addition 14a (Y = AcO), précurseur de l'hydrocarbure indanique. D'ailleurs, s'il en était ainsi, l'octalone 6c devrait également, dans les mêmes conditions, conduire à l'isopropyl-1 méthyl-7 indane 8c. Ce résultat laisse présager l'existence d'une troisième voie pour l'aromatisation du système énonique. L'étude de la transposition des énones 6 dans les conditions de Schmitt Panouse (2) qui fera l'objet d'un prochain mémoire, nous a permis de mettre en évidence cette troisième voie et également de vérifier l'hypothèse du composé d'addition 14 comme précurseur des hydrocarbures indaniques.

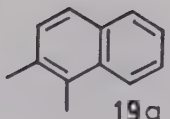
Remarquons que d'un point de vue formel, l'aromatisation correspond à la transformation de la cétone en diène. Or le seul exemple connu d'une telle transformation est la préparation du diméthyl-2,3 butadiène par chauffage de la pinacolone à 350° sur alumine (25). En général les ions du type 15 et 18 obtenus à partir des cétones préfèrent se transposer en cétone plutôt que de se "déshydrater" en diène ; aucun auteur ne mentionne la formation de diènes lors de réarrangement de cétones en milieu acide (13). Dans le cas étudié, la "déshydratation" préférentielle en diène des ions 15 et 18 est due à la présence d'une insaturation dans le substrat, la force motrice étant la possibilité d'obtenir un système aromatique thermodynamiquement plus stable que le système énonique ; la diméthyl-1,1 trans décalone-2 20 (12), traitée dans



20



21

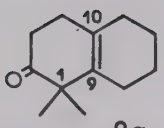


19a

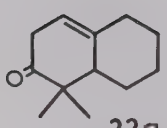
des conditions qui aromatisent la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2 6a, reste en effet inaltérée alors que la diméthyl-1,1 tétralone-2 21 (26) donne quantitativement le diméthyl-1,2 naphtalène 19a.

EQUILIBRE ENTRE LES OCTALONES 9a ET 10a

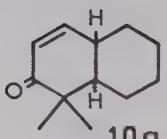
Il est connu qu'en milieu acide les cétone α,β-éthyléniques peuvent s'isomériser par l'intermédiaire de leurs énols en cétone β,γ-éthyléniques (27). Les stabilités des deux isomères dépendent notamment des substituants portés par le carbone γ. Dans le cas de l'octalone 10a , la cétone α,β-éthylénique 22a n'a pas pu être isolée. La double liaison est trisubstituée et en position exocyclique par rapport au cycle non cétonique ; elle est donc instable et va avoir tendance soit à se réconjuguer avec le carbonyle soit à migrer en 9-10 (elle est alors tétrasubstituée et en position endocyclique par rapport aux deux cycles) pour donner l'octalone 9a. Cette deuxième possibilité est favorisée puisque la double liaison en 9-10 se trouve d'une part stabilisée par homoconjugaison avec le carbonyle et d'autre part entraîne une décompression stérique dans la molécule en rendant les deux méthyles portés par le carbone 1 pseudo-axial et pseudo-équatorial (28). Dans l'octalone 9a l'énergie des interactions entre atomes non liés, calculée d'après les fonctions potentielles de Henrickson (29), est inférieure de 1,6 Kcal/mole à celle de son isomère 10a et permet de compenser presque entièrement la perte de l'énergie de conjugaison du carbonyle et de la double liaison. I. Felkin a en effet montré que cette énergie était de l'ordre de 2 Kcal/mole (30).



9a



22a



10a

DETERMINATION DU SUBSTRAT SUBISSANT LA TRANSPOSITION AROMATISANTE

Les réarrangements des octalones 6a et 10a dans l'acide trifluoroacétique ont été suivis par RMN. L'étude des spectres, pris à intervalles réguliers, montre que la Δ^{8}-diméthyl-1,1 octalone-2 6a s'isomérise totalement en $\Delta^{9(10)}$-diméthyl-1,1 octalone-2 9a avant que l'on puisse déceler la formation d'hydrocarbures aromatiques. L'octalone 9a se transpose ensuite lentement en diméthyl-5,6 tétraline 7a . Aucun intermédiaire ne se forme en quantité suffisante pour pouvoir être mis en évidence par cette méthode. Par contre, une extraction du mélange réactionnel à mi-temps de la réaction révèle la présence en faible proportion (environ 5 %) de Δ^{3}-diméthyl-1,1 octalone-2 10a. De même l'octalone 10a semble se transposer directement en diméthyl-5,6 tétraline 7a . La réaction est toutefois beaucoup plus lente qu'avec la Δ^{9}-diméthyl-1,1 octalone-2 9a. Comme précédemment, par extraction du mélange réactionnel, on peut mettre en évidence la présence de l'isomère 9a dans les proportions d'environ 3 %.

Une étude similaire effectuée dans l'acide formique conduit à des résultats identiques : il faut opérer à température plus élevée et les temps de réactions sont plus longs. Par exemple à 60° l'aromatisation n'a pas lieu ; on observe uniquement l'isomérisation de l'octalone 6a en 9a. C'est une méthode de préparation de cette dernière.

Dans le mélange d'acides bromhydrique et acétique où l'isomérisation est plus rapide que l'aromatisation (voir précédemment), les deux octalones 6a et 10a se transposent à 130°, avec des vitesses semblables, dans le même mélange d'hydrocarbures indanique 8a et tétralinique 7a (voir tableau 4 et 6).

TABLEAU 6

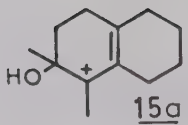
Influence du milieu sur la transposition de l'octalone 9a

milieu	h.c. formé 7a	h.c. formé 8a	temp.	temps de réaction
CF_3COOH	98 %	0%	80°	192 h.
$HBr/H_2O/AcOH$	97 %	2 %	130°	4 h.
BF_3Et_2O/C_6H_6	-	-	85°	2 h.

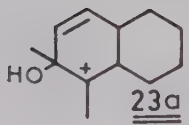
Il semble d'après ces résultats que la vitesse d'aromatisation de l'octalone 10a dépende de sa vitesse d'isomérisation en 9a, ce qui laisse supposer que le substrat qui subit la transposition aromatisante est l'isomère 9a.

Cette conclusion est confirmée par le fait que, des deux isomères 9a et 10a, seul le premier se transpose sous l'influence de l'éthérate de trifluorure de bore dans le benzène. Dans ce milieu aprotique l'isomérisation de la double liaison n'est plus possible. Par contre la création d'un centre électronique déficient sur le carbone 2 reste possible par formation d'un complexe entre le carbonyle et l'acide de Lewis (31).

On peut remarquer que cette conclusion est également en accord avec la thermodynamique. D'une part la double liaison en C_3-C_4 désactiverait l'ion oxonium-carbonium en 2 et d'autre part la migration du méthyle axial porté par le carbone 1 entraînerait la formation de l'ion tertiaire 23 thermodynamiquement moins stable que l'ion allylique 15a que l'on obtient dans les mêmes conditions à partir de l'octalone 9a.



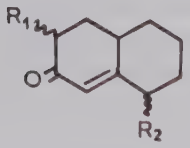
15a



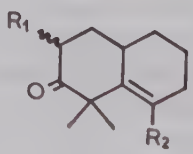
23a

SYNTHESES DES OCTALONES 6a, 6b ET 6c

Les octalones 6a, 6b et 6c ont été obtenues par diméthylation suivant la méthode de Woodward-Conia (32) des énones 24a, 24b et 24c. Ces dernières étaient toutes connues et pouvaient être synthétisées de différentes manières (33). Dans chaque cas nous avons choisi les méthodes donnant les meilleurs rendements : annellation de la méthyl-vinyl-cétone sur les pyrrolidines de la cyclohexanone et de l'α-méthyl-cyclohexanone suivant la méthode de Stork (34) pour les énones 24a et 24c, annellation de l'isopropenyl-cétone (35) sur la cyclohexanone suivant la méthode de Colonge et Dreux (36) pour l'énone 24b



24



6

a : $R_1 = R_2 = H$
b : $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
c : $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES

Ces indications générales sont également valables pour les chapitres suivants.

Les spectres infra-rouges (IR) ont été mesurés avec un spectrophotomètre Beckman IR-5A.

Les spectres ultra-violets (UV) ont été obtenus avec un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK-2.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques sont donnés en cycles par seconde (Hz) à partir du tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence interne. Les constantes de couplage également données en Hz ont été obtenues par une analyse du premier ordre (s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; m = multiplet).

Les chromatographies en phase gazeuse (CPV) ont été exécutées soit sur un appareil Aerograph Hy-Fi, modèle 600, soit sur un appareil Profit CG 10.

Les points de fusion ont été lus au microscope à platine chauffante de Reichert, ou au banc Kofler.

Les microanalyses ont été effectuées par le service central de microanalyse du CNRS à Strasbourg ou à Thiais.

Nous avons suivi le déroulement des réactions et contrôlé la pureté des produits à l'aide de chromatoplaques l'adsorbant utilisé étant le Kieselgel G de Merck.

Les chromatographies préparatives sur couche mince ont été effectuées sur des plaques 18 x 24 cm recouvertes d'un mélange de 10 g de Kieselgel G Merck, et de 15 g de Kieselgel HF 254 de Merck ; les plaques ont été révélées à l'ultra-violet.

Par "extraction de la façon habituelle" il faut entendre une extraction à l'éther après dilution à l'eau puis un ou plusieurs lavages par une base ou un acide dilué, suivis de rinçage à l'eau jusqu'à neutralité, séchage par une solution saturée de chlorure de sodium dans l'eau, puis par le sulfate de sodium et évaporation à sec.

SYNTHESE DES SUBSTRATS HYDRONAPHTALENIQUES

Δ^8-triméthyl-1,1,3,ξ octalone-2 6b

A 70 ml d'une solution de t-butylate de potassium environ 0,65 M dans le t-butanol, on ajoute à 4°, sous azote, une solution de Δ^1-méthyl-3 octalone-2 (5 g) (36) dans 10 ml de t-butanol anhydre. Après 5 mn d'agitation, on verse rapidement 5 ml d'iodure de méthyle. La précipitation d'iodure de potassium commence immédiatement. Après 10 mn on enlève le bain réfrigérant et on laisse agiter à température ambiante pendant 12 h. On ajoute alors suffisamment d'eau pour dissoudre l'iodure de potassium et on évapore la majeure partie du solvant sous pression réduite. Le résidu est extrait à l'éther. Après traitement habituel on recueille 5,8 g d'une huile jaune que l'on chromatographie sur 160 g de silice.

Le mélange éther de pétrole-éther (99:1) élue 250 mg d'un mélange de Δ^8-tétraméthyl-1,1,3,3 octalone-2 et de Δ^8-triméthyl-1,1,3 ξ octalone-2 puis 3,3 g de Δ^8-triméthyl-1,1,3 ξ octalone-2 6b

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : C=C-H 345 Hz (1H,t,J = 4 Hz dédoublé par le proton à la jonction de cycle sur le carbone 10).

Analyse $C_{13}H_{20}O$ Calc. % C 81,52 H 10,51
Tr. 81,20 10,44

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 153-154° ($CHCl_3$/EtOH)
Analyse $C_{19}H_{24}O_4N_4$ Calc. % N 15,06
Tr. 14,99

Oxime : F = 144-146°

Δ^8-triméthyl-1,1,8 octalone-2 6c

Cette octalone a été préparée avec un rendement de 60 % à partir de la Δ^1-méthyl-8 octalone-2 (34) suivant la méthode précédente.

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : absence de proton oléfinique
C=C-CH_3 105 Hz (3H, s)

C-C$\underline{H}_3$ 69 Hz (3H, s) ; 79 Hz (3H, s)

Analyse : $C_{13}H_{20}O$ Calc. % C 81,52 H 10,51
Tr . 81,57 10,63

Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2 6a (12)

Cette octalone a été obtenue avec 70 % de rendement à partir de la Δ^1-octalone-2 (34)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : C=C-$\underline{H}$ 336 Hz (1H, t ; J = 4 Hz dédoublé par le proton porté par le carbone C_{10} J = 1,5 Hz)
C-C$\underline{H}_3$ 67 Hz (3H, s) ; 71 Hz (3H , s)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 125-127& (EtOH) (Litt. F = 109-111°(37)

Oxime : F = 129-130° (EtOH/H_2O) (Litt. F = 128-129° (12)).

Diméthyl-1,1 trans décalone-2 20

Elle a été obtenue à partir de la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2 suivant la méthode de Marshall (12).

Oxime : F = 130-131° (Litt. F = 130-131° (12)).

Δ^3-diméthyl-1,1 trans octalone-2 10a

La bromo-3α diméthyl-1,1 trans décalone-2 (3,6 g) (F = 99°) (12) est chauffée sous azote à 100° dans 60 ml de HMPT pendant 5 h. La solution est extraite à l'éther et le résidu, obtenu après traitement habituel, chromatographié sur 180 g de silice. Le mélange éther de pétrole-éther (98:2) élue 1,8 g de Δ^3-diméthyl-1,1 trans octalone-2 (spectres IR et RMN identiques à ceux décrits par Marshall (12)).

Diméthyl-1,1 tétralone-2 21

La tétralone 21 a été préparée selon la méthode de Bowler et coll. (26) et purifiée par distillation .

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : C=C-$\underline{H}$ 420-440 Hz (4H, m)
C=C-$C\underline{H}_2$ 145-160 Hz (2H, m)
CO-$C\underline{H}_2$ 170-195 Hz (2H , m)
C-$C\underline{H}_3$ 82 Hz (6H , s)

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE P-TOLUENE SULFONIQUE DANS L'ACIDE ACETIQUE

Δ^8 diméthyl-1,1 octalone-2 6a

L'octalone 6a (300 mg) est chauffée sous azote dans 7,5 ml d'acide acétique et 60 mg d'acide p-toluène sulfonique. Après 3 jours de reflux (température du bain d'huile 130°), le mélange réactionnel est versé dans 20 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. Le résidu (210 mg), obtenu après traitement habituel, est chromatographié sur 10 g de silice.

- L'éther de pétrole élue 75 mg d'un mélange de diméthyl-5,6 tétraline 7a (90 %), d'isopropyl-1 indane 8a (3 %) et de deux autres hydrocarbures non identifiés (colone CPV: SE30 3 %, chrom. W., PG 15 % chrom. W, Apiezon L 20% chrom. W). La diméthyl-5,6 tétraline 7a est séparée par CPV préparative (colonne SE30 3 % temp. colonne 135°)

RMN (CCl_4) : C=C-$C\underline{H}_3$ 131 Hz (3H, s) ; 123 Hz (3H , s)
C=C-$\underline{H}$ 407 Hz (2H , s)

UV : λ_{max}^{CH} 278 mμ (ε = 300) ; 273,5 mμ (ε = 314)
269 mμ (ε = 385)

- Le mélange éther-éther de pétrole (5-95) élue 127 mg d'un mélange de $\Delta^{9(10)}$ diméthyl-1,1 octalone-2 9a et de Δ^3-diméthyl-1,1 trans octalone-2 10a que l'on sépare en deux fois par chromatographie préparative sur couche mince (éluant cyclohexane-acétate d'éthyle :1-9)

$\Delta^{9(10)}$diméthyl-1,1 octalone-2 9a (72 mg)

IR(CCl_4) : ν(C=O) 1710 cm^{-1}

RMN(CCl_4) : pas de proton oléfinique
C-$C\underline{H}_3$ 66 Hz (6H , s)

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 136-137° (EtOH) forte

point de fusion de
dépression du mélange avec la Dinitro-2,4 phényl-hydrazone de la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2
F = 110-115°

Analyse : $C_{18}H_{22}N_4O_4$ Calc. % C 60,32 H 6,19 N 15,63
Tr. 60,53 6,21 15,89

Δ^3-diméthyl-1,1 trans octalone-2 10a (45 mg). Spectres IR et de RMN identiques à ceux de l'échantillon authentique(12).

Δ^8 triméthyl-1,1, 3ξ octalone-2 6b

Par un traitement identique, l'octalone (1 g) donne un résidu jaune (1,1 g) qui est chromatographié sur 40 g de silice.

L'éther de pétrole élue 120 mg de triméthyl-5,6,7 tétraline 7b(homogène en CPV :colonne SE30 3 %, et PG 15 % ; spectre UV et de RMN identiques à ceux de l'échantillon authentique).

Le mélange éther-éther de pétrole (5-95) élue 810 mg d'un mélange d'isomères de l'octalone de départ. Par chromatographie préparative sur couche mince (150 mg du mélange par plaque, éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (5-95)) en éluant chaque plaque 3 fois consécutivement on sépare 350 mg de Δ^3 triméthyl-1,1,3 trans octalone-2 10b

IR(CCl_4) : ν(C=O) 1665 cm^{-1}
RMN(CCl_4) : C-CH_3 63 Hz (3H , s) ; 54 Hz (3H , s)
C=C-CH_3 102 Hz (3H , m)
UV : λ_{max}^{CH} 233 mμ (ε = 14,100)

Analyse : $C_{13}H_{20}O$ Calc. % C 81,52 H 10,51
Tr. 81,14 10,42

Δ^8 triméthyl-1,1,8 octalone-2 6c

Par un traitement identique, l'octalone 6c (450 mg) donne 300 mg de triméthyl-1,7,8 tétraline 7c

RMN(CCl_4) : $HC-C\underline{H}_3$: 68 Hz (3H , d , J = 7 Hz)
$C=C-C\underline{H}_3$: 128 Hz (3H ,s) ; 131 Hz (3H ,s)

UV : λ^{CH}_{max} 278,5 mμ (ε = 334) ; 273 mμ (ε = 306)
269 mμ (ε = 390) épaulement à 265 mμ
et 260,5 mμ

Analyse : $C_{13}H_{18}$ Calc. % C 89,61 H 10,39
Tr. 89,52 10,51

et 16 mg d'un mélange de cétone ayant le même Rf que l'octalone de départ (IR (CCl_4) : ν(C=O) 1665 cm^{-1} et 1710 cm^{-1})

Deshydrogénation de la triméthyl-1,7,8 tétraline

L'hydrocarbure (100 mg) intimement mélangé à 200 mg de Pd/C à 5 % est chauffé sous azote à 260° pendant 1 h.30. On laisse refroidir ; on reprend par l'hexane et on filtre le catalyseur. Après évaporation du solvant, on obtient, 96 mg d'un mélange du produit de départ et de triméthyl-1,2,8 naphtalène, que l'on sépare par chromatographie préparative sur couche mince (éluant cyclohexane-acétate d'éthyle 2-8) et que l'on purifie par sublimation.

F = 40-41° : dérivés cristallisés Picrate : F = 133° (MeOH)
(Litt.(23a) F = 133°)
TNB : F = 136-137°

RMN(CCl_4) : $C=C-C\underline{H}_3$ 169,5 Hz (3H,s) ; 159 Hz (3H,s) ; 142 Hz (3H,s)

$C=C-\underline{H}$ 418-455 Hz (5H , m)

UV : λ^{CH}_{max} 326 mμ (ε = 775) ; 320 mμ (ε = 630) ;
288,5 mμ (ε = 7410) ; 279 mμ (ε = 5620) ;
232 mμ (ε = 93500) ;(23b)

Analyse : $C_{13}H_{14}$ Calc. % C 91,71 H 8,29
Tr. 91,95 8,15

Δ^3 diméthyl-1,1 octalone-2 10a

L'octalone 10a (220 mg) traitée dans les mêmes conditions donne, après 3 jours de chauffage, 32 mg d'un mélange de 4 hydrocarbures dont l'isopropyl-1 indane 8a (2 %) et la diméthyl-5,6 tétraline 7a (91 %) et 60 mg de cétone 9a; on récupère 31 mg d'octalone 10a .

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE TRIFLUOROACETIQUE

Δ^8 diméthyl-1,1 octalone-2 6a

a) L'octalone 6a (50 mg) est mise en solution dans environ 0,4 ml d'acide trifluoroacétique dans un tube de mesure de RMN. Les spectres sont pris à intervalles réguliers à température ordinaire. Entre les mesures le tube est chauffé à 65°.

L'intensité des pics à 429 Hz, 84 Hz et 77 Hz* correspondant aux signaux du proton vinylique et des deux méthyles de l'octalone 6a diminue progressivement alors qu'apparaît un pic à 76 Hz*, dont l'intensité augmente régulièrement, correspondant au signal des deux méthyles de l'octalone 9a. Après 40 mn de chauffage il ne reste plus de produit de départ et on observe le spectre de la $\Delta^{9(10)}$diméthyl-1,1 octalone -2 9a. Puis l'intensité du pic à 76 Hz diminue en même temps qu'apparaissent les pics à 128 Hz, 134 Hz et 414 Hz* correspondants aux signaux des deux méthyles et des deux protons aromatiques de la diméthyl-5,6 tétraline 7a. Après 7 jours de chauffage tout l'isomère 9a s'est transposé en hydrocarbure 7a .

---

* Les valeurs indiquées correspondent aux spectres mesurés dans l'acide trifluoroacétique. Elles sont évidemment différentes quand les spectres sont effectués dans le tétrachlorure de carbone. Les différences observées sont en accord avec les valeurs de la littérature (38,39,40).

b) L'octalone 6a (200 mg) est chauffée à 70° sous azote dans 7 ml d'acide trifluoroacétique (il apparaît une coloration rouge foncée dès que l'on ajoute l'acide). Après 24 h de chauffage on extrait à l'éther. Le résidu obtenu par traitement habituel est chromatographié sur plaque préparative (éluant cyclohexane-acétate d'éthyle : 1-9). On isole 65 mg de diméthyl-5,6 tétraline 7a (homogène en CPV : 54 mg de $\Delta^{9(10)}$diméthyl-1,1 octalone-2 9a et 9 mg de Δ^{3}diméthyl-1,1 octalone -2 10a caractérisée par son spectre IR.

Δ^{8} triméthyl-1,1,8 octalone-2 6c

L'octalone 1c (100 mg) est chauffée à reflux (80°) sous azote dans 5 ml d'acide trifluoroacétique. La réaction est suivie en chromatoplaque. Après 4 h de chauffage tout le produit de départ transposé en hydrocarbure (un seul spot sur la plaque ayant le Rf d'un hydrocarbure). On extrait à l'éther. Après traitement habituel on obtient 52 mg de triméthyl-1,7,8 tétraline 7c homogène en CPV, caractérisé par RMN.

Δ^{8} triméthyl-1,1,3 ξ octolone-2 6b

L'octalone 6b par un traitement identique est totalement transposée en 48 h en triméthyl-5,6,7 tétraline 7b (caractérisée par ses spectres RMN et UV).

Δ^{3}diméthyl-1,1 octalone-2 9a

L'octalone 6a (200 mg) est chauffée à reflux (80°) sous azote dans 5 ml d'acide trifluoroacétique. Après 3 jours de chauffage on extrait à l'éther et on sépare par chromatographie sur couche mince 52 mg de diméthyl-5,6 tétraline 7a(CPV,RMN) et 6 mg de Δ^{3} diméthyl-1,1 octalone-2 10a (IR). On récupère 71 mg de l'octalone de départ.

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE POLYPHOSPHORIQUE

Nous ne décrivons le mode opératoire que pour l'octalone 6c. Les deux autres octalones 6a et 6b donnent dans les mêmes conditions respectivement les hydrocarbures 7a et 7b.

L'octalone 6c (280 mg) est chauffée à 150° pendant 4 mn dans l'acide polyphosphorique (préparé par chauffage à 100° pendant 3 h de 11,5 g d'anhydride phosphorique et 4,5 ml d'acide orthophosphorique). Il apparaît une couleur brune. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace pilée puis extrait à l'éther. Après traitement habituel on isole 210 mg d'un résidu que l'on distille. On recueille 140 mg de triméthyl-1,7,8 tétraline 7c.

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE P-TOLUENESULFONIQUE DANS L'ETHYLENE GLYCOL

Δ^8 triméthyl-1,1,8 octalone-2 6c

L'octalone 6c (300 mg) est chauffée sous azote dans 7 ml d'éthylène glycol redistillé et 80 mg d'acide p-toluènesulfonique. Après 24 h de chauffage à 140° il ne reste plus de cétone de départ (on n'observe en plaque qu'une seule tache ayant le Rf d'un hydrocarbure). On extrait à l'éther de pétrole. Après traitement habituel on recueille 190 mg d'un mélange de triméthyl-1,7,8 tétraline 7c (78 %) et d'isopropyl-1 méthyl-7 indane 8c (22 %). Les deux hydrocarbures ont été séparés par CPV préparative (colonne SE30 3 % chrom. W, temp. 125°) et identifiés par leurs propriétés spectrales

Isopropyl-1 méthyl-7 indane 8c

RMN (CCl_4) : HC-CH_3 60,5 Hz (3H,d, J = 7 Hz)
38 Hz (3H,d, J = 7 Hz)
C=C-CH_3 136 Hz (3H, s)
C=C-H 425 Hz (3H, m)

UV : λ_{max}^{CH} 275 mμ (ε = 715) ; 267 mμ (ε =645) ;
épaulement à 261 mμ et à 269 mμ

Analyse : $C_{13}H_{18}$ Calc. %: C 89,61 H 10,39
Tr. 89,9 10,35

Δ^8 diméthyl-1,1 octalone-2 6a

L'octalone 6a (500 mg) traitée dans les mêmes conditions pendant 3 jours donne 120 mg d'un mélange de diméthyl-5,6 tétraline 7a (98 %) et d'isopropyl-1 indane 8a (1 %) et 202 mg d'un mélange de cétones (IR (CCl_4 : 1670 cm^{-1}, 1710 cm^{-1}))

Δ^8 triméthyl-1,1,3 octalone-2 6b

Traitée dans les mêmes conditions l'octalone 6b donne une fraction hydrocarbonée en CPV , identifiée par RMN à la diméthyl-5,6, 7 tétraline 7b.

TRANSPOSITION PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE A 48 % DANS L'ACIDE ACETIQUE

Octalones 6a, 6b, 6c et 7a

Les octalones 6 (200 mg) sont traitées sous azote à reflux dans l'acide acétique (4 ml) en présence d'acide bromhydrique aqueux à 48 % (1 ml). Après 4 h de chauffage toute l'octalone s'est transposée en hydrocarbure. On extrait à l'éther et après traitement habituel on recueille 100 à 120 mg d'un mélange d'hydrocarbures indanique 8 et tétralinique 7 caractérisés par CPV et par RMN. Les résultats pour chaque octalone sont résumés dans le tableau 4(p. 19).

Diméthyl-1,1 tétralone-2 21

La tétralone 21 (100 mg) traitée dans les mêmes conditions que précédemment donne après 12 h de chauffage 70 mg de diméthyl-1,2

naphtalène identifié par ses spectres UV et de RMN (41).

Equilibration des octalones 9a et 10a

Les octalones (200 mg) sont mises en solution dans 4 ml d'acide acétique et 1 ml d'acide bromhydrique à 48 % et chauffées à 50° pendant 24 h. En chromatoplaque on n'observe pas trace d'hydrocarbure. Le mélange est extrait à l'éther et le résidu, obtenu après traitement habituel, séparé par chromatographie en couche mince préparative (éluant cyclohexane, acétate d'éthyle 9-1). A partir de l'octalone 9a on sépare 63 mg de Δ^3 diméthyl-1,1 octalone-2 10a et 109 mg de Δ^9 diméthyl-1,1 octalone-2 9a. A partir de l'octalone 10a on sépare 96 mg de 9a et 60 mg de 10a.

TRANSPOSITION PAR L'ETHERATE DE TRIFLORURE DE BORE DANS LE BENZENE

Octalone 6a

L'octalone 6a (230 mg) est mise en solution dans 6 ml de benzène anhydre. On distille directement dans le ballon réactionnel une dizaine de gouttes d'éthérate de trifluorure de bore et on chauffe à reflux sous azote pendant 3 h. Après traitement habituel on recueille 150 mg de diméthyl-5,6 tétraline 7a homogène en CPV.

SYNTHESE DES HYDROCARBURES DE REFERENCE

Isopropyl-1 indane 8a

L'isopropyle-1 indane a été obtenu suivant la méthode de Munavalli et Ourisson par action du magnésien d'iodure d'isopropyl sur l'indanone-1 suivie d'une deshydratation du carbinol par passage sur une colonne d'alumine et d'une hydrogénation catalytique sur Pd/C (24).

IR (film) : 1395 cm^{-1} ; 1375 cm^{-1} ; 750 cm^{-1} ; 740 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{CH} 273,5 mμ (ε = 1700) ; 265,5 mμ (ε = 1430) ; 261 mμ (ε = 900)

RMN (CCl_4) : $CH-C\underline{H}_3$ 59 Hz (3H , d ; J = 7 Hz)
45 Hz (3H , d ; J = 7 Hz)
$C=C\underline{H}$ 422 Hz (4H , s)

Triméthyl-5,6,7 tétraline 7b

Cet hydrocarbure a été synthétisé selon la méthode de Tucker (22).

F = 13-15°

UV : λ_{max}^{CH} 281 mμ (ε = 495) ; 276,5 mμ (ε = 470) ;
271,5 mμ (ε = 545) : épaulement à 268 mμ et à 263 mμ

RMN : $C=C-C\underline{H}_3$ 124 Hz (3H, s) ; 125 Hz (3H , s) ; 129 Hz (3H , s)
$C=C-\underline{H}$ 394 Hz (1H, s)

Analyse : $C_{13}H_{18}$ Calc. % C 89,61 H 10,39
Tr. 89,75 10,36.

BIBLIOGRAPHIE

(1) a - F. LEDERER et G. OURISSON, IUPAC, 1963, Abstract A, p.53
b - F. LEDERER , Thèse d'Etat, Strasbourg, 1963.

(2) J. SCHMITT, J.J. PANOUSE, P.J. CORNU, A. HALLOT, H. PLUCHET, et P. CORMOY, Bull.Soc.Chim., 1965, p. 1934.

(3) R. BIXON, D. AMAR et Y. MAZUR, Chem.Com., 1965, 7, 139.

(4) R.B. TURNER, A. RIEDEL et J.M. SANDERS, J.amer.chem.Soc., 1966, 88, 1768.

(5) E. YAX et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., sous presse.

(6) R.A. RAPHAEL, W. PARKER et D.H. MURRAY, Tetrahedron, 1962, 18, 55.

(7) B. LACOUME et L.H. ZALKOW, Tetrahedron Letters, 1966, p. 5881.

(8) Y. SATO, A. MUZUGUSHI, S. TANAKA et TSUDA, Chem.Pharm.Bull. Japan 1965, 13, 393.

(9) R.T. APLIN et H.R. ARTHUR, J.Chem.Soc. (C), 1966, p. 1253.

(10) P. BEY, et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim. à paraître.

(11) P. BEY, F. LEDERER et G. OURISSON, Publication préliminaire, Chem. Pharm. Bull.Japan, 1965, 13, 1138.

(12) J.M. MARSHALL et N.H. ANDERSEN, J.Org.Chem., 1966,31,667

(13) L. GIRAL, Thèse d'Etat, Montpellier, 1963 et références incluses.

(14) K.IRMSHER, Excerpta Medica, International Congress Series, N° 51 Abstracts of the International Congress on Hormonal Steroids Milan, 1962.

(15) A.V. KAMERNITZKY et A.A. AKHREM, Tetrahedronn 1962, 18, 705.

(16) NOZOE, Communication personnelle.

(17) B.B. DEWHURST, J.S.E. HOLKER, A. LABLACHE-COMBIER, M.R.G. LEEMING, T. LEVISALLES et J.P. PETE, Bull.Soc.Chim., 1964, p.3259.

(18) M. GORODETSKY, A. YOGEV et Y. MAZUR, J.Org.Chem., 1966, 31, 699.

(19) P. SALAMAA, The Chemistry of the Carbonyl group , Interscience, 1966, p. 778.

(20) P. SENGUPTA et S. GHOSH, Tetrahedron, 1966, 22, 3469.

(21) Thèse page 63

(22) S.H. TUCKER, M. WHALLEY et J. FORREST, J.Chem.Soc., 1949, p.3194.

(23) a - Elsevier's encyclopaedia of Organic Chemistry, Vol.12,B, p.168.
b - E. HEILBRONNER, U.FRÖHLICHER et H.A. PLATTNER, Helv.Chim. Acta, 1949, 32, 2479.

(24) S. MUNAVALLI et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1964, p.3103.

(25) Organic Synthesis, John Wiley Ed., 1942, Vol.22, p.41.

(26) M.D. SOFFER, R.A. STEWART, J.C. CAVAGNAL, H.E. GELLERSON et E.A. BOWLER, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 3704.

(27) B. TCHOUBAR, Les mécanismes réactionnels en chimie organique, DUNOD, Paris, 1960, p.149.

(28) E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. AKGYAL, G.A. MORRISON, Conformational Analysis, John Wiley, New York, 1965, p.109.

(29) J.B. HENRICKSON, J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 8537.

(30) I. ELPHIMOFF-FELKIN et M. VERRIER, Bull.Soc.Chim., 1967, p.1052.

(31) P. BAUMGARTEN et N. HENNIG, Chem.Ber., 1939, 72, 1743.

(32) R.B. WOODWARD,A.A. PATCHETT, D.H.R. BARTON, P.A. IVES et R.B.KELLY J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 2852.

(33) J. MATHIEU, Bull.Soc.Chim., 1956, p.1062.

(34) G. STORK, A. BRIZZOLA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOVITZ et R. TERREL, J.amer.Chem.Soc., 1963, 85, 207.

(35) E.F. LANDOW et P. IRANY, J.Org.Chem., 1947, 12, 422.

(36) J. COLONGE, J. DREUX et J.P. KEHLSTADT, Bull.Soc.Chim., 1954, p. 1404.

(37) W.J.A. VANDENHEUVEL et E.S. WALLIS, J.Org.Chem., 1962, 27,1233.

(38) P.E. PETERSON, J.Org.Chem., 1966, 31, 439.

(39) M. OHNISHI et Y. KAWAZOE, Chem.Pharm., Bull.Japan, 1964, 12,938.

(40) J.C. N. MA et E.W. WARNHOFF, Canad.J.Chem., 1965, 43, 1849.

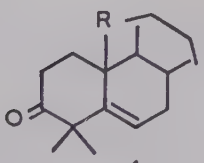
(41) B.A. NAGASAMPAGI, R.C. PANDLEY, V.S.PANSARE, J.R. PRAHLAD et SUKH DEV, Tetrahedron Letters, 1964, p.421.

(42) W.P. JENCKS, Progress in Physical Organic Chemistry, Interscience publishers, 1964, Vol.2, p.63.

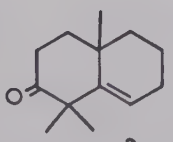
C H A P I T R E I I

TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES POSSEDANT UN METHYLE ANGULAIRE

Dans le premier mémoire de cette série (1) nous avons étudié, sur des substrats modèles de la série bicyclique, l'aromatisation-acido-catalysée des cétones β,γ -éthyléniques 1 dans le cas où R=H



1



2

Nous présentons maintenant une étude semblable correspondant au cas où la cétone β, γ-éthylénique 1 possède un substituant à la jonction de cycle ($R=CH_3$).

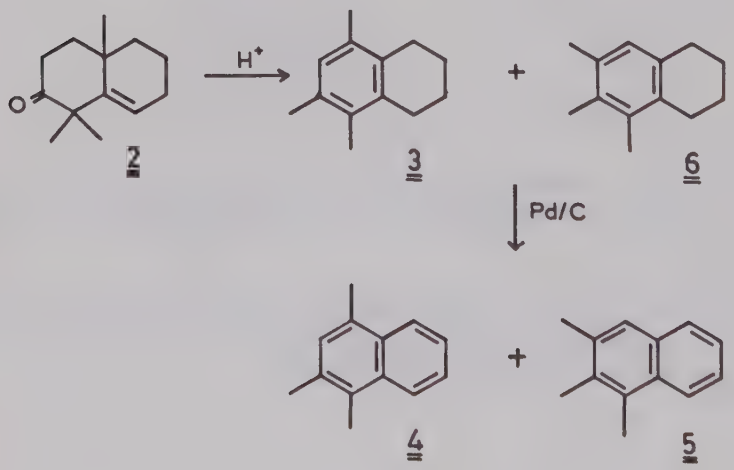
La cétone hydronaphtalénique 2, que nous avons utilisée comme modèle*, a été synthétisée par diméthylation (2) de la méthyl-10 octalone-2 obtenue selon la méthode de Marshall (3).

---

* Les raisons qui nous ont amenés à utiliser des substrats modèles dans la série bicyclique sont exposées dans le premier chapitre.

R E S U L T A T S

La Δ^8-triméthyl-1,1, 10 octalone-2 2 traitée par l'acide p-toluènesulfonique dans l'acide acétique donne, après un reflux de 3 jours, une fraction hydrocarbonée, homogène en CPV. L'analyse du spectre de RMN montre que cette fraction se compose, en fait, d'un mélange de triméthyl-5,6,8 tétraline 3 et d'un second hydrocarbure aromatique qui existe en faible quantité (un proton donnant un signal singulet à 394 cps).



2 3 6 4 5

Dans le but d'identifier cet hydrocarbure la fraction précédente a été deshydrogénée sur Pd/C à 260°. A côté du triméthyl-1,2,4

naphtalène 4 attendu, nous avons obtenu 23 % de triméthyl-1,2,3 naphtalène 5. Les deux hydrocarbures 4 et 5 n'ont pas été séparés ; nous les avons caractérisés par comparaison des spectres IR et de RMN du mélange avec ceux d'échantillons authentiques préparés par une voie indépendante (4 et 5) et également par comparison de leur temps de rétention en CPV (colonne SE30 10 %, temp. 150°) avec ceux d'échantillons authentiques. Le pourcentage relatif des hydrocarbures 4 et 5, déterminé par CPV, a été vérifié par RMN. Le triméthyl-1,2,4 naphtalène 4 possède un proton naphtalénique (probablement celui porté par le carbone 3) nettement blindé par rapport à tous les autres protons des deux isomères 4 et 5. La comparaison de l'intensité de ce signal et de celle des signaux de tous les autres protons naphtaléniques dans le spectre du mélange permet aisément de déduire le pourcentage de chaque isomère (voir tableau 2 p. 49).

Les conditions de deshydrogénation employées étant celles utilisées lors de la synthèse des hydrocarbures naphtaléniques 4 et 5 à partir des triméthyl-tétralines 3 et 6, on peut exclure une isomérisation au cours de la deshydrogénation ; par conséquent la fraction hydrocarbonée précédente se compose d'un mélange de triméthyl-5,6,7 tétraline 6 et de triméthyl-5,6,8 tétraline 3 dans le rapport de 1 à 4.

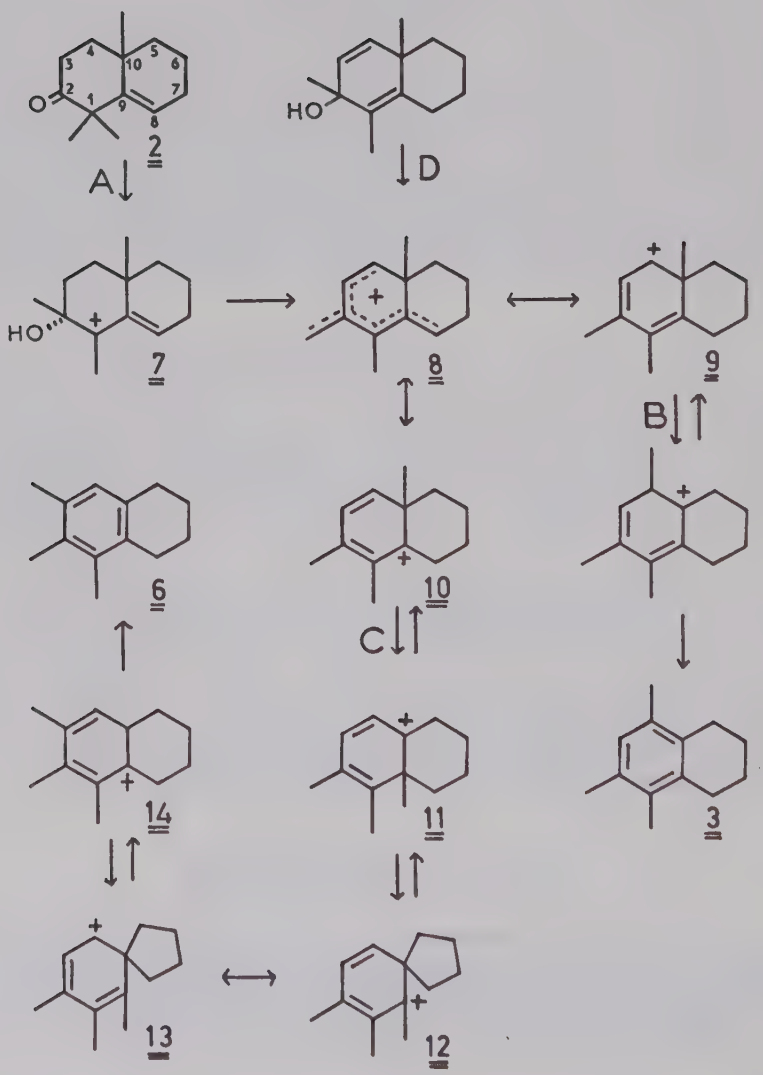
L'acide polyphosphorique et l'acide bromhydrique aqueux à 48 % dans l'acide acétique transposent également l'octalone 2 en un mélange de triméthyl-tétralines 3 et 6. On observe néanmoins la formation de nombreux hydrocarbures supplémentaires (d'après la CPV, au moins six hydrocarbures représentant 15 à 20 % de la fraction totale) qui n'ont pas été caractérisés. L'acide trifluoroacétique, par contre, semble décomposer l'octalone 2 sans donner de composé défini.

MECANISME DE LA TRANSPOSITION

Dans les différents milieux réactionnels utilisés, les triméthyl-tétralines 3 et 6 ne sont pas isomérisables l'une dans l'autre. Elles doivent donc se former suivant deux mécanismes distincts que l'on peut décrire selon les schémas représentés dans le tableau 1

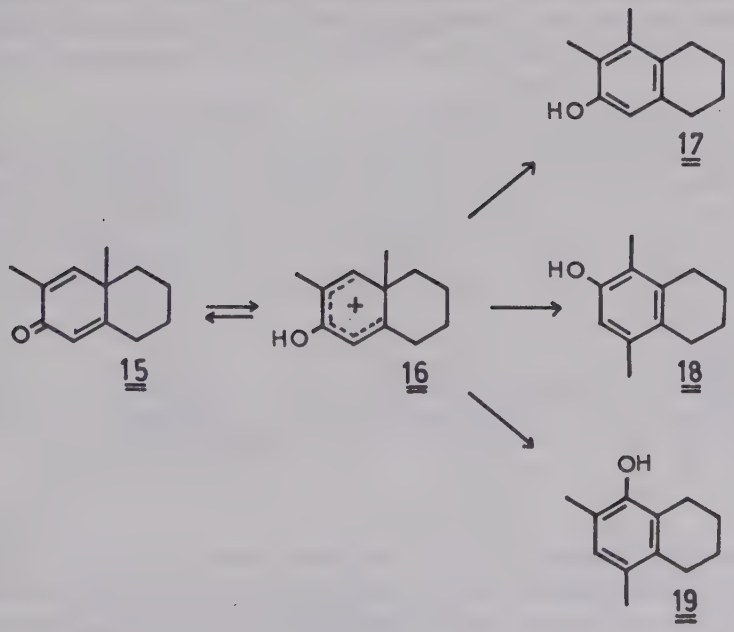
L'ion allylique 7, obtenu par migration du méthyl-1α (1) sur le carbone 2 (voie A), conduit par deshydratation à un système 8

TABLEAU 1

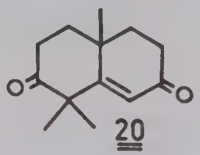


possédant une charge positive stabilisée par deux doubles liaisons, dont les ions 9 et 10 représentent deux formes limites. La première possibilité d'aromatisation (voie B) est la migration du méthyle angulaire vers le carbone 4, suivie d'une déprotonation conduisant à la triméthyl-,5,6,8 tétraline 3. La deuxième possibilité (voie C) est la migration du méthyle angulaire vers le carbone 9 pour donner l'ion 11 où les trois méthyles sont vicinaux. Celui-ci à travers les ions spiraniques 12 et 13 conduit au cation 14 qui par déprotonation s'aromatise en triméthyl-5,6,7 tétraline 6.

A l'appui de ce mécanisme, d'une part Kropp a montré que la diénone croisée 15 se transpose en un mélange de phénols 17, 18 et 19 (6);



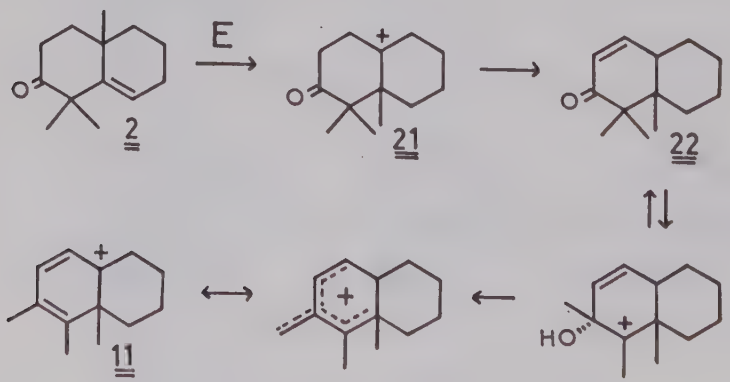
les deux premiers sont obtenus à partir de l'intermédiaire 16 par la migration du méthyle angulaire selon deux mécanismes identiques à ceux représentés par les voies B et C (voir tableau 1). d'autre part, si l'on empêche la formation de l'ion allylique 7, en introduisant par exemple une fonction cétonique sur le carbone 7, la transposition n'a plus lieu. La dicétone 20 (préparée par oxydation allylique de l'octalone 2 (7))reste en effet inchangée lors du traitement par une solution



20

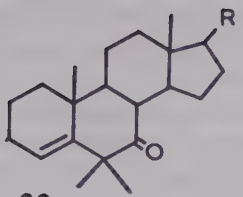
d'acide bromhydrique ou d'acide p-toluènesulfonique dans l'acide acétique.

Toutefois, on peut imaginer que l'ion 11, précurseur de la triméthyl-5,6,7 tétraline 6, puisse se former à partir de la Δ^8-triméthyl-1,1,10 octalone-2 2 suivant la voie E. Une telle migration du



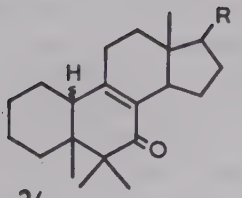
2 21 22 11

méthyle angulaire, conduisant par l'intermédiaire de l'ion 21 à l'énone conjuguée 22, a été observée par F. Lederer dans le cas de la cétone 23 (8). Celle-ci ne pouvant pas s'aromatiser du fait de la présence de sept substituants sur le cycle B, se transpose en milieu acide avec



23

R = C_9H_{19}



24

R = C_9H_{19}

70 % de rendement dans la cétone conjuguée 24.

Nous avons montré dans le mémoire précédent (1) que la transposition de la cétone conjuguée, si elle se fait est beaucoup plus lente que celle de la cétone non conjuguée. Donc, si l'ion 11 se formait suivant la voie E, on devrait mettre en évidence, dans le milieu réactionnel, la présence de cétone 22. Or aucune trace de cette cétone n'a pu y être décelée.

Une preuve directe de la formation de l'ion 11 par réarrangement de l'ion 8a a été fournie par l'étude de la transposition du diénol 25, préparé par action de l'iodure de méthyle magnésien sur la diénone 26 (9). Traité par l'acide p-toluène sulfonique dans l'acide acétique (milieu qui aromatise l'octalone 2), il conduit à un mélange de triméthyl-tétralines 3 et 6 (voir tableau 2). Or, il est connu que

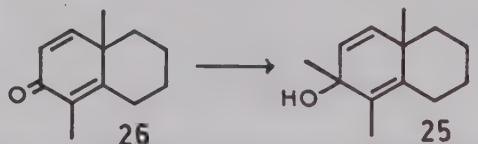
TABLEAU 2

Substrat	h.c. formées	Pourcentage * RMN	CPV**
octalone 2	3	80	78
	6	20	22
diénol 25	3	82	88
	6	18	12

* déterminé sur la fraction naphtalénique obtenue par déshydrogénation sur Pd/C de la fraction tétralinique

** Colonne SE30 10 % temp.145°

la première étape du réarrangement diénol-benzène est l'élimination du groupe hydroxyle pour donner un ion stabilisé par résonance avec deux doubles liaisons (10). Dans le cas du diénol 25, l'ion ainsi formé est identique à l'ion 8 obtenu à partir de l'octalone 2 (voir tableau 1 voie D). La faible variation* observée dans les pourcentages relatifs d'hydrocarbures 3 et 6 en fonction du substrat transposé (voir tableau 2) permet donc d'exclure la formation de la triméthyl-5,6,7 tétraline 6 selon le mécanisme représenté par la voie E.



26 25

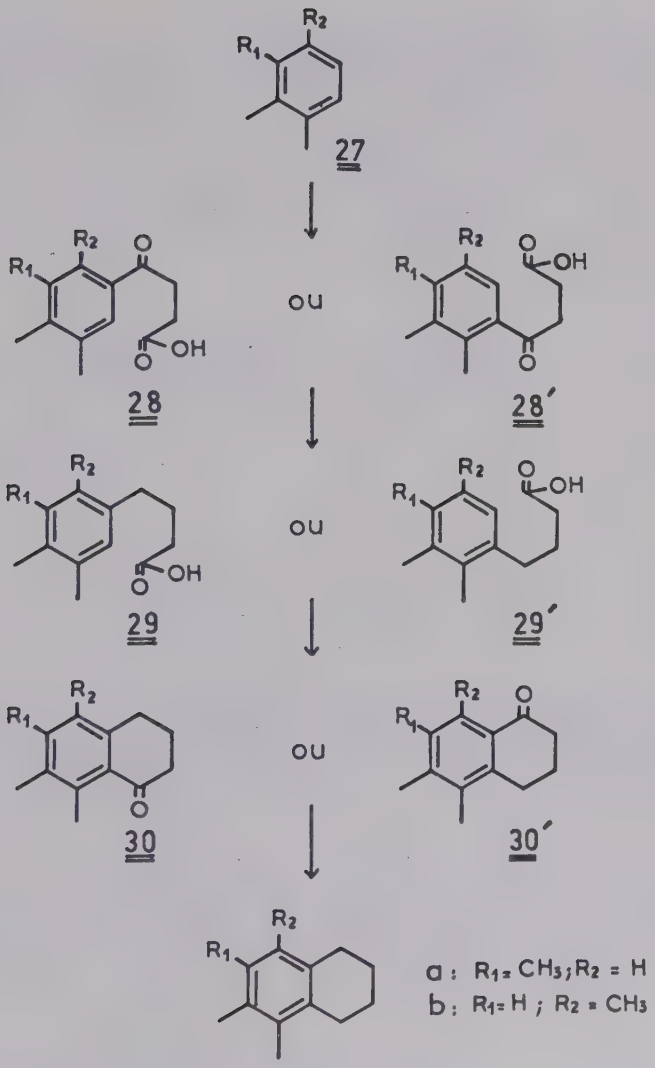
SYNTHESES DES HYDROCARBURES TETRALINIQUES 3 et 6

Les deux méthyl-tétralines 3 et 6 avaient déjà été obtenues respectivement par Cocker, Cross et McCormick (4) et par Tucker, Whalley et Forest (5) suivant la méthode classique indiquée ci-contre. McCormick et coll. ont déterminé la structure du produit de condensation 28b du pseudocumol 27b avec l'anhydride succinique, par identification de l'acide 29b obtenu par réduction de Clemmensen de 28b avec l'acide ß(triméthyl-2,4,5 phényl) butanoique préparé par Willgerodt (11). Se basant uniquement sur l'effet ortho-para orienteur des groupes alkyles S. Tucker et coll. ont supposé la structure 28'a pour le produit de succinoylation de l'hemillitol 27a. Etant donné que, quel que soit l'isomère formé 28a ou 28'a, la triméthyl-tétraline 6 sera la même, la structure proposée n'a pas été vérifiée.

Nous avons préparé les triméthyl-tétralines 3 et 6 par la même méthode, à l'exception de la condensation des acides butanoiques 29 en tétralones 30, qui a été effectuée au moyen de l'acide polyphosphorique (12) ; les rendements en sont améliorés.

---

* Cette variation est certainement due à la différence entre les températures auxquelles ont lieu les deux transpositions. L'aromatisation du diénol 25 se fait à température ordinaire, alors que celle de l'octalone 2 nécessite une température de 130°.


R2
R1
27
ou
28
28'
29
29'
30
30'
OH
a : R1 = CH3 ; R2 = H
b : R1 = H ; R2 = CH3

La considération des spectres de RMN des produits intermédiaires 28, 29 et 30 nous a permis d'identifier le produit majeur de succinoylation de l'hémillitol 27a comme étant l'acide 28a et non l'acide 28'a.

Il est connu expérimentalement qu'une fonction carbonyle située en ortho d'un groupe méthyle porté par un noyau aromatique produit un déplacement paramagnétique du signal des hydrogènes du méthyle de l'ordre de 12 à 20 Hz (15). De plus, Martin et coll. ont étudié l'influence qu'exerce une fonction cétonique d'une chaîne ouverte (13) ou comprise dans un cycle (14) sur le déplacement chimique des protons aromatiques d'un cycle adjacent ; leurs résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	cétone chaîne ouverte	cétone cyclohexanique
H ortho	- 23 à - 32 Hz	- 41 Hz
H méta	0 Hz	0 Hz
H para	faible	- 6 à - 8 Hz

* Les valeurs correspondent à la différence entre le déplacement chimique du proton perturbé (centre du massif) et celui des protons non perturbés (centre du massif).

Les déplacements chimiques des méthyles et des protons aromatiques (voir tableau 3) des composés 28b, 29b et 30b confirment les données précédentes. Quant à ceux du produit de succinoylation de l'hémillitol et de l'α-tétralone qui en découle, ils ne sont compatibles qu'avec les structures 28a et 30a. L'isomère 28'a aurait donné deux signaux différents pour les protons aromatiques, séparés de 30 Hz environ (cf 28b) et un signal méthyle nettement déblindé par rapport aux deux autres. De même l'isomère 30'a aurait donné un signal pour le proton aromatique aux environs de 450 Hz et trois signaux méthyle groupés vers 130-140 Hz.

TABLEAU 3

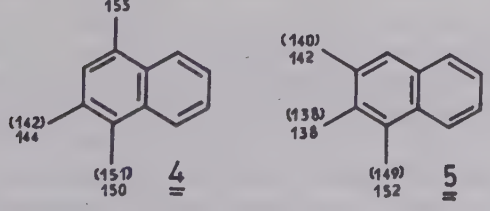
Composés	F tr.	F Litt.**	RMN* méthyles aromatiques	RMN* protons aromatiques
28a	150-151°	142-145°	132 (3H, s) 139 (6H, s)	457 (2H, s)
29a	101-102°	95°	128,5 (3H, s) 136 (6H, s)	415 (2H, s)
30a	48-49°	52-53°	130 (3H, s) 137 (3H, s) 152 (3H, s)	414 (1H, s)
28b	106-106,5°	105-107°	135 (6H, s) 147 (3H, s)	450 (1H, s) 420 (1H, s)
29b	121-122°	120-121°	133 (9H, s)	421 (2H, s)
30b	63-64°	61-62°	135 (3H, s) 136 (3H, s) 150 (3H, s)	427 (2H, s)

* Les déplacements chimiques sont donnés en Hz

** Réf. 4 et 5.

SYNTHESES DES TRIMETHYL-NAPHTALENES 4 et 5

Les triméthyl-naphtalènes 4 et 5 ont été obtenus par déshydrogénation catalytique des triméthyl-tétralines 3 et 6 sur Pd/C à 5 % à 260°. Leurs spectres de RMN confirment qu'il n'y a pas eu d'isomérisation au cours de la déshydrogénation. En effet les signaux des trois méthyles de chaque isomère apparaissent aux positions prévues par



les règles de Sukh Dev (16) (cf figures ci-dessus ; les valeurs calculées sont entre parenthèses).

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES : voir Chapitre I

Δ^8 triméthyl-1,1,10 octalone-2 2

L'octalone 2 a été préparée par diméthylation selon la méthode de Woodward (2) de la Δ^1-méthyl-10 octalone-2, obtenue selon la méthode de Marshall (3) (dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 159-160° ; Litt.(17) F = 159-160°).

Transposition de l'octalone 2

1) par l'acide p-toluènesulfonique dans l'acide acétique :

La Δ^8triméthyl-1,1,10 octalone-2 2 (200 mg) est chauffée sous azote à reflux dans 5 ml d'acide acétique en présence de 40 mg d'acide p-toluènesulfonique monohydraté pendant 3 jours. Le mélange réactionnel est neutralisé par 20 ml d'une solution saturée de bicarbonate et extrait à l'éther. Le résidu est filtré sur une colonne de silice. L'éther de pétrole élue 80 mg d'un mélange de triméthyl-5,6,7 tétraline et de triméthyl-5,6,8 tétraline, homogène en CPV sur les colonnes de SE30 10 %, de PG 15 % et Apiezon L 20 %. Le mélange éther de pétrole-éther (5-95) élue 32 mg d'octalone 2.

Le mélange d'hydrocarbures 3 et 6 précédent (80 mg) est chauffé sous azote à 260° sur 160 mg de Pd/C à 5 % pendant 1 h. 1/2 On reprend par l'hexane et on filtre le catalyseur. Le résidu obtenu après évaporation du solvant est purifié par chromatographie préparative en couche mince (éluant cyclohexane). On isole après sublimation 42 mg d'un mélange de triméthyl-1,2,3 naphtalène 5 et de triméthyl-1,2,

4 naphtalène 4

IR (Nujol) : 1595 cm^{-1}, 868 cm^{-1}, 840 cm^{-1}, 767 cm^{-1} ; 750 cm^{-1} ; 742 cm^{-1}

RMN(CCl_4) : 155 Hz ; 151 Hz ; 144 Hz et 139 Hz

CPV colonne SE30 10 % : temp. 150°. Deux pics dans le rapport de 78 à 22, identifiés aux hydrocarbures 4 et 5.

2) par l'acide bromhydrique à 48 % dans l'acide acétique

L'octalone 2 (800 mg) est chauffée sous azote à reflux dans 20 ml d'acide acétique et 5 ml d'acide bromhydrique à 48 % pendant 72 h. Après traitement habituel on recueille 620 mg d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques se composant d'après la CPV de triméthyl-5,6,7 tétraline et de triméthyl-5,6,8 tétraline (80 %) accompagnées de nombreux autres produits (20 %) non identifiés.

Le mélange brut (100 mg) est déshydrogéné dans les mêmes conditions que précédemment. Après séparation de la fraction naphtalénique par chromatoplaque préparative et purification par sublimation, on obtient 38 mg d'un mélange d'hydrocarbures 4 et 5 dans les proportions respectives de 80 % et 20 %.

3) par l'acide polyphosphorique

L'octalone 2 (300 mg) traitée à 150° pendant 5 mn par l'acide polyphosphorique (la solution est alors violette) donne 120 mg d'un mélange d'hydrocarbures identique à celui obtenu par traitement avec l'acide bromhydrique dans l'acide acétique.

Triméthyl-1,1,10 octahydro-1,2,3,4,5,6,7,10 naphtalène dione-2,7 20

On laisse réagir à température ordinaire la Δ^8 triméthyl-1,1 10 octalone-2 (1,5 g), le chromate de sodium (3 g), l'acétate de sodium (2,25 g) dans un mélange de benzène anhydre (30 ml), d'anhydride acétique (45 ml) et d'acide acétique glacial (45 ml). Après 3 jours d'agitation le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu extrait à l'éther. Après traitement habituel, l'éther est progressivement

remplacé par de l'hexane. Par recristallisation on obtient 620 mg d'ène-dione 20

F = 119-119,5° (Kof) ; 129-130° (R)

IR(KBr) : ν(C=O) 1710 cm^{-1} ; 1660 cm^{-1} ;
ν(C=C) 1610 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{EtOH} 229 mμ (ε = 16.200)

RMN($CDCl_3$) : C=C-H 358 Hz (1H,s)
$C-CH_3$ 80 Hz (6H, s) ; 725 Hz (3H,s)

Analyse $C_{13}H_{18}O_2$ Calc. % C 75,69 H 8,80
Tr. 75,81 8,96

Diméthyl-1,10 hexahydro-2,5,6,7,8,10 naphtalénone-2 26

La diénone 26 a été préparée suivant la méthode de Kropp (9) et purifiée par chromatographie sur silice.

Transposition de la triméthyl-1,2 ξ, 10 hexahydro-2,5,6,7,8,10 naphtalénol-2 25

A une solution d'iodure de méthyle magnésien préparée à partir de 200 mg de magnésium en tournure et 1,8 g d'iodure de méthyle dans 15 ml d'éther anhydre, on ajoute sous azote une solution de diénone 26 (300 mg) dans l'éther anhydre (11 ml). On laisse refluer pendant la nuit puis on hydrolyse prudemment avec une solution saturée en chlorure d'ammonium. Après traitement habituel on recueille 350 mg d'un liquide jaune pâle (IR (CCl_4) : absence de bande carbonyle, bande à 3300 cm^{-1}) que l'on dissout dans 7,5 ml d'acide acétique. On ajoute 60 mg d'acide p-toluènesulfonique (apparition immédiate d'une coloration violette). On chauffe une demie-heure à reflux puis on extrait à l'éther de pétrole. Après traitement habituel, le résidu est sublimé. On obtient 180 mg d'un mélange de triméthyl-5,6,7 tétraline 6 et de triméthyl-5,6,8 tétraline-3.

Le mélange (120 mg) est déshydrogéné, dans les mêmes conditions que précédemment, en triméthyl-naphtalènes 4 et 5 caractérisés par CPV, IR et RMN.

Triméthyl-5,6,7 tétraline 6

Cet hydrocarbure a été préparé selon la méthode de Forrest (5).

F = 13-15°

UV : λ_{max}^{CH} 281 mμ (ε = 495) ; 276,5 mμ (ε = 470m) 271,5 mμ (ε = 545) ; épaulement à 268 mμ et 263 mμ

RMN(CCl_4) : C=C-$\underline{CH}_3$ 124 Hz (3H,s) ; 125 Hz (3H,s) ; 129 Hz (3H,s)
C=C-$\underline{H}$ 394 Hz (1H,s)

Analyse $C_{13}H_{18}$ Calc. % 89,61 H 10,39
Tr 89,75 10,36

Triméthyl-5,6,7 tétraline 3

Cet hydrocarbure a été préparé selon la méthode de McCormick (4)

F = 46,5°-47° (Litt. F = 46-47° (4))

UV : λ_{max}^{CH} 276 mμ (ε = 340) ; 270 mμ (ε = 410) ; épaulement à 279 mμ et 263 mμ

RMN(CCl_4) : C=C-$\underline{CH}_3$ 122 Hz (3H,s) ; 125 Hz (3H,s) ; 129,5 Hz (3H,s)
C=C-$\underline{H}$ 399 Hz (1H,s)

Analyse : $C_{13}H_{18}$ Calc. % C 89,61 H 10,39
Tr. 89,86 10,64

Triméthyl-1,2,3 naphtalène 5

La triméthyl-5,6,7 tétraline (150 mg) intimement mélangée à 300 mg de Pd/C à 5 % est chauffée sous azote à 260° pendant 1 h.30. Après extraction à l'éther, filtration du catalyseur, purification par chromatographie en couche mince (éluant cyclohexane) et sublimation, on recueille 108 mg de triméthyl-1,2,3 naphtalène.

F = 26-27°

IR (Nujol) : 1595 cm^{-1} ; 1025 cm^{-1} ; 1005 cm^{-1} ; 870 cm^{-1} ; 840 cm^{-1} ; 768 cm^{-1} ; 740 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{CH} 319 mμ (ε = 450) ; 295 mμ (ε = 4100) ; 285 mμ (ε = 5800) ; 275 mμ (ε = 5500) ; 231 mμ (ε = 92000) ; 226,5 mμ (ε = 75500) épaulement à 266 mμ (Litt. (18)).

RMN (CCl_4) : C=C-C<u>H</u>$_3$ 139 Hz (3H,s) ; 144 Hz (3H,s) ; 152 Hz (3H,s)

C=C-<u>H</u> 430-480 Hz (5H,m)

Analyse : $C_{13}H_{14}$ Calc. % C 91,71 H 8,29

Tr. 91,94 8,34

Triméthyl-1,2,4 naphtalène 4

Cet hydrocarbure a été obtenu à partir de la triméthyl-5,6,8 tétraline par un traitement identique au précédent.

F = 49-50°

IR (Nujol) : 1595 cm^{-1} ; 1035 cm^{-1} ; 1005 cm^{-1} ; 868 cm^{-1} ; 750 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{CH} 324 mμ (ε =800) ; 291 mμ (ε = 6300) 284 mμ (ε= 5700) ; 281 mμ (ε = 5100) ; 234,5 mμ (ε = 63500) ; 232 mμ (ε = 68000) épaulement à 310 mμ , 304 mμ et 270 mμ (Litt. (18)).

RMN (CCl_4) : C=C-C<u>H</u>$_3$ 144 Hz (3H,s) ; 150 Hz (3H,s) ; 155 Hz (3H,s)

C=C-<u>H</u> 422 Hz (1H,s) ; 430-480 Hz (4H,m)

Analyse : $C_{13}H_{14}$ Calc. % C 91,71 H 8,29

Tr. 91,69 8,37.

BIBLIOGRAPHIE

(1) cf. page 5

(2) R.B. WOODWARD, A.A. PATCHETT, D.H.R. BARTON, D.A. IVES et R.B. KELLY, J.amer.chem.Soc, 1954, 76, 2852.

(3) J.A. MARSHALL et W.I. FANTA, J.Org.Chem., 1964, 29, 2501.

(4) W. COCKER, B.E. CROSS et J. McCORMICK, J.Chem.Soc., 1952, p.72.

(5) S. H. TUCKER, M. WHALLEY et J. FOREST, J.Chem.Soc., 1949, p.3194.

(6) P.J. KROPP, Tetrahedron Letters, 1963, p. 1671.

(7) M.FETIZON et G. MOREAU, Bull.Soc.Chim., 1965, p. 3479.

(8) F. LEDERER et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1965, p. 1298.

(9) P.J. KROPP, J.Org.Chem., 1964, 29, 3110.

(10) C. DJERASSI, Steroid reactions, Holden Day Inc., San Francisco, 1963, p. 379.

(11) C. WILLEGERODT et T. SCHOLTZ, J. prak.Chem., 1910, 81, 391.

(12) J.P. MARTHE et S. MUNAVALLI, Bull.Soc.Chim., 1963, p. 2679.

(13) R.H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD et H. FIGEYS, Bull.Soc. Chim. Belge , 1964, 73, 199.

(14) R.H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD, Tetrahedron, 1964, 20, 1505.

(15) J.C.P. SCHWARZ, Physical Methods in organic chemistry, Oliver and Boyd, Londres, 1964, p.175.

(16) B.A. NAGASAMPAGI, R.C. PANDLEY, V.S. PANSARE, J.R. PRAHLAD et SUKH DEV, Tetrahedron Letters, 1964, p. 411.

(17) M. YANAGITA, M. HIRAKVRA et F. SEKI, J.Org.Chem., 1958, 23, 841.

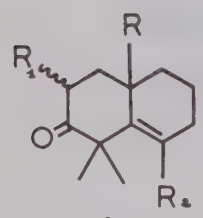
(18) E. HEILBRONNER, U. FRÖLICHER et H.A. PLATTNER, Helv.Chim.Acta, 1949, 32, 2479.

C H A P I T R E I I I

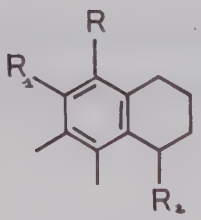
TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES

DANS LES CONDITIONS DE SCHMITT-PANOUSE

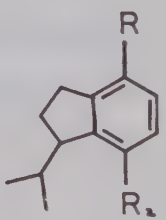
Dans les deux premiers mémoires de cette série (1), nous avons montré que le traitement par un acide fort des cétones β,γ-éthyléniques 1 conduisait à l'obtention d'hydrocarbures tétraliniques 2. Ceux-ci, dans les cas où l'octalone 1 ne possède pas de substituant angulaire (R=H) et où le milieu réactionnel présente un caractère nucléophile, peuvent être accompagnés d'hydrocarbures indaniques 3. La possibilité de formation d'un composé d'addition 4 (Y = nucléophile) instable qui se solvolyse dans le milieu a permis d'expliquer l'obtention des hydrocarbures indaniques.



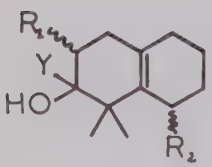
1



2



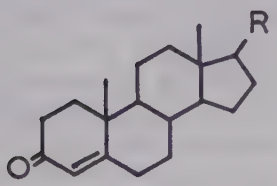
3



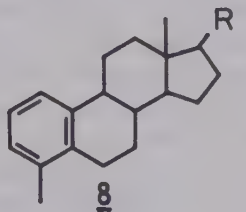
4

a : R = R1 = R2 = H
b : R = R1 = H ; R2 = CH3
c : R = R2 = H ; R1 = CH3
d : R1 = R2 = H ; R = CH3

Récemment, Schmitt , Panouse et coll. ont observé que les cétones α,β-éthyléniques 7 se transposaient en hydrocarbures aromatiques 8 sous l'action d'un mélange de bromure d'acide et d'acide α-halogéné, le meilleur rendement étant obtenu avec l'acide α -bromopropionique et le bromure d'acétyle (2). Aucun mécanisme n'a été proposé pour cette transformation.



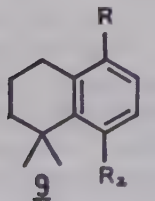
7



8

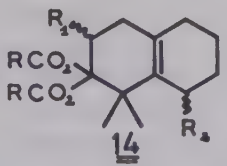
Traitées dans les mêmes conditions, les cétones β,γ-éthyléniques 1 s'aromatisent également en un mélange d'hydrocarbures indaniques 3 et d'hydrocarbures tétraliniques 2 et 9 (voir tableau 2).

L'étude du mécanisme de cette nouvelle transposition, que



9

a : R = R_2 = H
c : R = H ; R_2 = CH_3
d : R = CH_3 ; R_2 = H



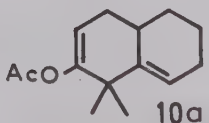
14

a : R_1 = R_2 = H ;
b : R_1 = CH_3 ; R_2 = H ;
c : R_1 = H ; R_2 = CH_3 ;

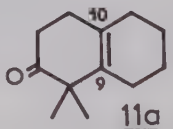
nous présentons et discutons dans ce mémoire, nous a permis de montrer qu'il se forme intermédiairement un gem-diester 14 instable. Ce résultat confirme l'hypothèse du composé d'addition 4 comme précurseur des hydrocarbures indaniques 3 dans l'aromatisation des octalones 1 dans les milieux possédant un caractère nucléophile. (1a).

TRANSPOSITION DE LA Δ^8-DIMETHYL-1,1 OCTALONE-2 1a

Dans le but de préciser l'influence de chaque composant du milieu réactionnel dans le mécanisme de la transposition, nous avons traité l'octalone 1a indépendemment par le bromure d'acétyle et par l'acide α-bromopropionique. Aucune trace d'hydrocarbure aromatique n'a pu être décelée; dans le premier cas l'IR révèle la formation de l'acétate d'énol 10a (1760 cm^{-1}) ; dans le second cas on observe une isomérisation de la double liaison en 9-10*. De plus, le remplacement dans le milieu réactionnel, de l'acide α-bromopropionique par l'acide acétique ne change pratiquement pas le rapport d'hydrocarbures (voir tableau 1). Ces résultats laissent penser que l'ester d'énol 10a est un intermédiaire dans la réaction d'aromatisation.



10a



11a

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé l'acétate d'énol 10a à partir de l'octalone 1a par échange avec l'acétate d'isopropényle (3) et nous l'avons traité par l'acide α-bromopropionique ; le mélange d'hydrocarbures isolé est pratiquement identique à celui obtenu par transposition des octalones 1a et 11a * dans les conditions de Schmitt-Panouse (voir tableau 1). Par contre le composé 10a reste inchangé en présence d'acide acétique et l'acide trifluoroacétique régénère l'octalone 11a.

---

* Conformément à ce que nous avons montré dans le mémoire précédent (1), la double liaison migre de la position 8-9 à la position 9-10 avant que la réaction d'aromatisation ait lieu.

TABLEAU 1

Substrat transposé	Conditions	h.c. formés	Pourcentage déterminé par CPV *	
			1	2
octalone 1a	$CH_3CHBrCOOH$ + $CH_3CO\ Br$- 100°- 6 h.	2a	26 %	28 %
		3a	74 %	63 %
		9a		9 %
octalone 11a	"	2a	25 %	30 %
		3a	75 %	61 %
		9a		9 %
octalone 1a	CH_3COOH + CH_3COBr 100°-6 h.	2a	25 %	25 %
		3a	75 %	60 %
		9a		15 %
ester 10a	$CH_3CHBrCOOH$ 100° - 48 h.	2a	22,5 %	25 %
		3a	77,5 %	73 %
		9a		2 %

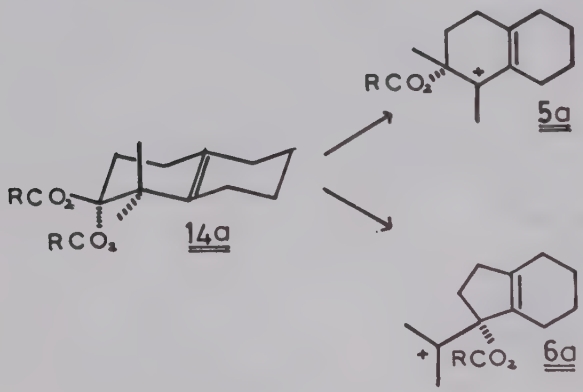
1 Colonne SE-30 3 % Chrom. W. 125°
2 Colonne PG 15 % Chrom. W. 140°

MECANISME DE LA FORMATION DES HYDROCARBURES 2 et 3

Il est connu que les acides carboxyliques s'additionnent sur les doubles liaisons énoliques (4). La réaction est catalysée par les acides protoniques forts, les acides de Lewis et les sels mercuriques et conduit dans le cas d'un ester d'énol à la formation d'un gem-diester (diester d'un hydrate de cétone ou d'aldéhyde). Ces composés ne sont pas très stables ; ils peuvent se décomposer, suivant les conditions expérimentales, soit en aldéhyde ou en cétone et en anhydride mixte - c'est une méthode de préparation de ces derniers (4 g)- soit en ester d'énol par élimination d'un groupe carboxylate - c'est la réaction de trans-estérification vinylique (4c). La première décomposition est favorisée par l'emploi d'acides forts et l'élévation de température,et

la seconde par l'emploi de sels mercuriques.

D'après ces données, il est donc probable que le chauffage de l'acétate d'énol 10a dans l'acide α-bromopropionique va conduire à la formation du gem-diester 14a et que celui-ci va ensuite se décomposer suivant l'une ou l'autre des deux voies possibles. En particulier, l'élimination d'un des deux groupes carboxylates va pouvoir s'accompagner, d'une manière identique à la solvolyse du composé d'addition 4a, d'une participation des liaisons C_1/méthyle axial ou C_1/C_9 selon que le groupe



éliminé a la configuration α ou la configuration β (1a). Les interactions stériques dans les deux ions 5a et 6a ainsi formés et dans les deux états de transition conduisant à l'ionisation étant pratiquement nulles, la formation préférentielle de l'hydrocarbure indanique 3a est probablement due à une participation des électrons π de la double liaison qui accélère l'élimination du groupe carboxylate ayant la conformation β par rapport à celle du groupe carboxylate ayant la conformation α (5)*.

---

* Cette conclusion suppose que les ions 5 et 6 s'aromatisent sans se réarranger. Ceci est certainement justifié. En effet dans le cas contraire, l'ion 5 étant thermodynamiquement plus stable on devrait obtenir au cours de la transposition principalement la diméthyl-5,6 tétraline.

La décomposition du gem-diester 14a en anhydride mixte et en octalone 11a n'est pas génante pour l'aromatisation ; dans les conditions de Schmitt-Panouse, l'ester d'énol 10a peut être régénéré* par le bromure d'acide présent dans le milieu. On peut remarquer que sa formation s'accompagne alors d'une libération d'acide bromhydrique qui va catalyser l'addition de l'acide carboxylique sur la double liaison énolique (4). Cette catalyse permet d'expliquer l'aromatisation de l'octalone 1a par le mélange d'acide acétique et de bromure d'acétyle, alors que l'acétate d'énol 10a reste inchangé par traitement dans l'acide acétique ; celui-ci n'est pas suffisamment fort pour s'additionner seul sur la double liaison. Elle est également responsable de la différence entre les vitesses de transposition de l'acétate d'énol 10a sous l'action de l'acide α-bromopropionique et de l'octalone 1a dans les conditions de Schmitt-Panouse.

La variation dans les proportions d'hydrocarbures indaniques 3 et tétraliniques 2 obtenus par transposition des octalones 1a, 1b et 1c (voir tableau 2) concorde avec les hypothèses que nous avons émises pour expliquer la solvolyse comparée des composés d'addition 4a, 4b et 4c (1a). La transposition de l'octalone 1d , possédant un substituant angulaire, est plus complexe. L'état fondamental du gem-diester 14d peut exister soit sous forme chaise, soit sous forme bateau (6). Dans les deux conformations, les conditions stéréoélectroniques nécessaires pour la participation des liaisons C_1/méthyle et C_1/C_9 à la solvolyse des groupes carboxylates sont réalisées et permettent ainsi l'obtention des ions 5d et 6d. L'aromatisation de ces deux ions nécessite ensuite la mise en jeu de transpositions en chaine, jusqu'à ce que le méthyle angulaire puisse être éliminé. Plusieurs voies étant possibles, il en résulte la formation de plusieurs hydrocarbures. Celle des méthyl-tétralines 2b et 2d à partir de l'ion 5d a déjà été discutée (voir p. 45). Celle des hydrocarbures indaniques 3d et 3c à partir

---

* Etant donné que le milieu réactionnel est le siège de l'équilibre
$CH_3COBr + CH_3CHBrCOOH \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3CHBrCOBr$
il peut se former soit l'acétate d'énol soit l'α-bromopropionate d'énol.

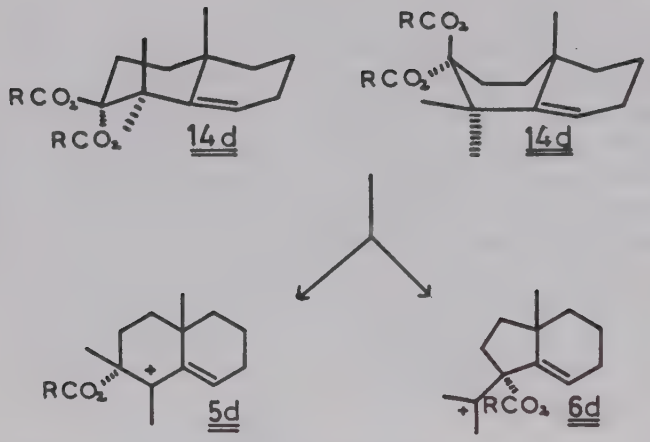


TABLEAU 2

Transposition des octalones 1 dans les conditions de Schmitt-Panouse

octalones	h.c. formés	Pourcentage par CPV* 1	2	3	** 1
1a	2a	26 %	28 %	28 %	
	3a	74 %	63 %	64 %	
	9a		9 %	8 %	
1b	2b	92,5 %	94 %	94 %	
1c	2c	20 %	19 %	20 %	
	3c	80 %	81 %	80 %	
1d	2d	74 %		72,5 %	64 %
	2b				9 %
	3d	8,5 %		9 %	
	3c	4,5 %		4,5 %	
	9d	13 %		14 %	

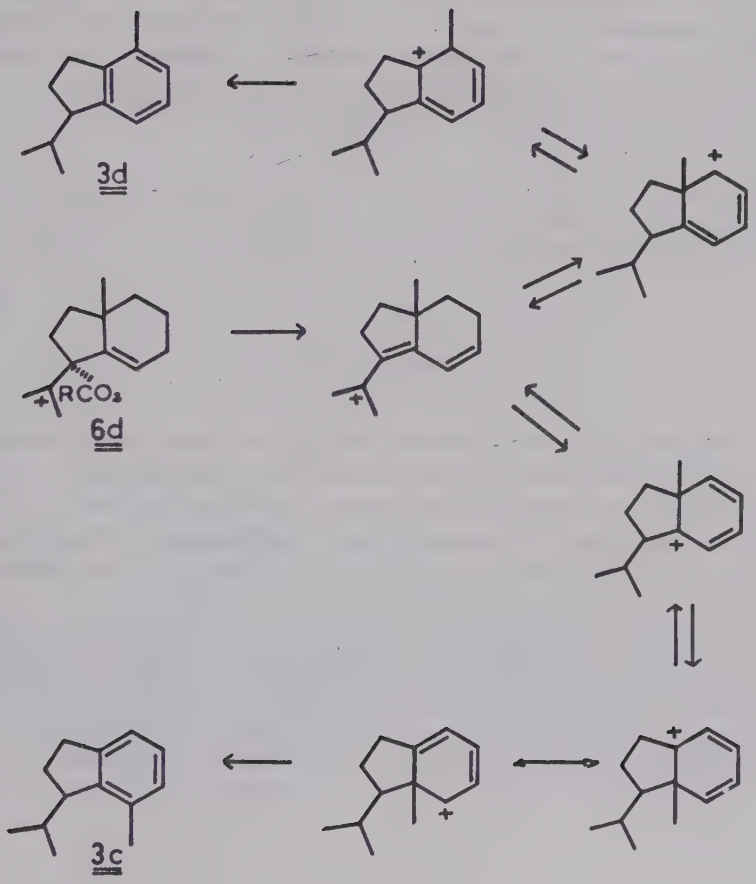
* 1 colonne SE-30 3 % chrom.W. 125°

2 colonne PG 15 % chrom.W. 140°

3 colonne SE-52 5 % Bentone-34 15 % chrom.W. 180°

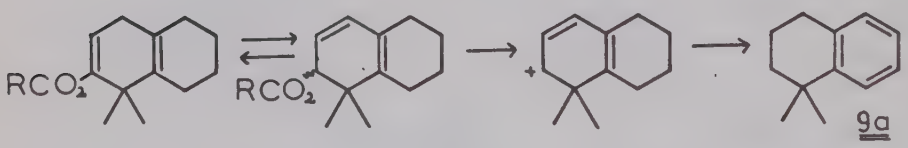
** Le pourcentage a été déterminé sur la fraction naphtalénique obtenue par déshydrogénation de la fraction tétralinique (voir partie expérimentale).

de l'ion 6d procède probablement par un mécanisme identique indiqué ci-dessous :



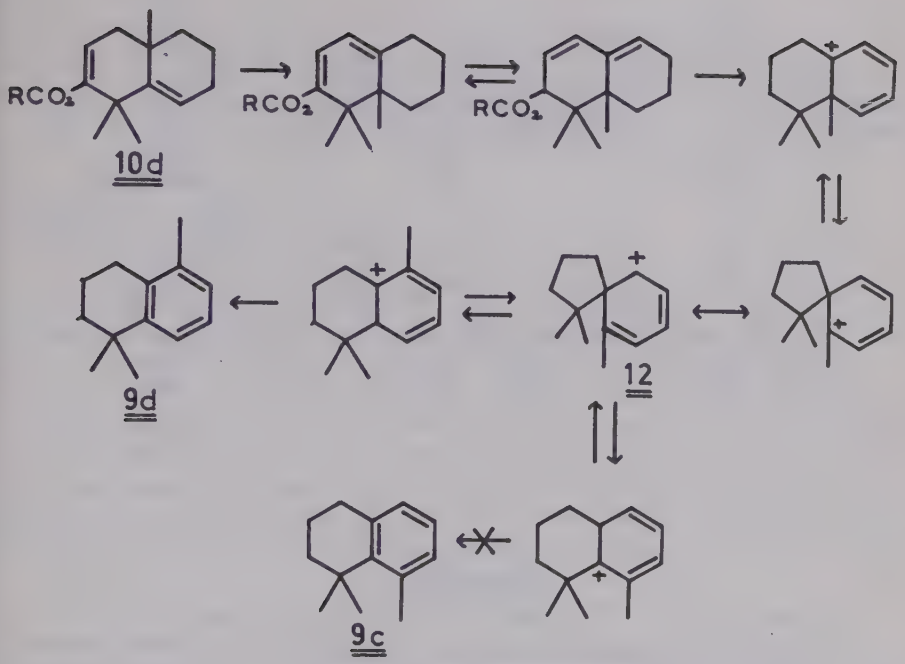
MECANISME DE FORMATION DES HYDROCARBURES TETRALINIQUES 9

Aucun des intermédiaires postulés dans le mécanisme précédent ne permet de rendre compte de l'obtention de diméthyl-1,1 tétraline 9a et de triméthyl-1,1,5 tétraline 9d lors des transpositions des octalones 1a et 1d. L'explication la plus raisonnable, concernant leur formation est d'admettre qu'il existe un équilibre entre les esters d'énol et les esters allyliques. Normalement, cet équilibre est en faveur de l'ester d'énol. Dans le cas présent, la possibilité d'obtenir un système aromatique le déplacerait vers l'ester allylique.



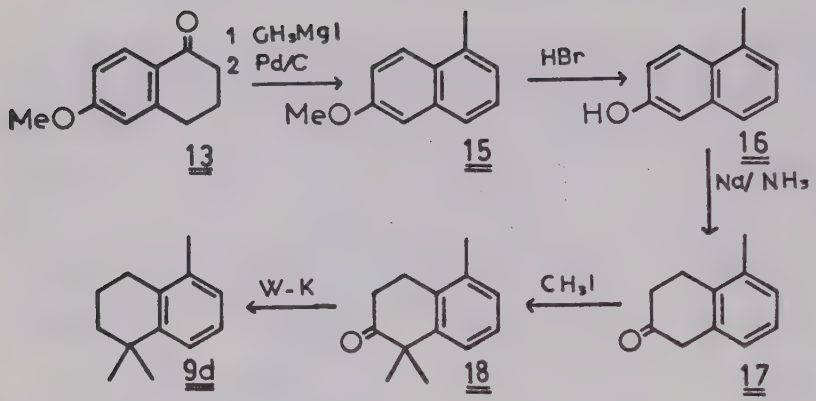
La formation de l'hydrocarbure 9d par cette voie nécessite une migration préalable du méthyle angulaire, ainsi que le passage par un intermédiaire spiranique 12 qui devrait conduire également à l'hydrocarbure 9c. La formation de celui-ci est probablement interdite par l'interaction stérique entre le méthyle aromatique et le gem-diméthyle.

Cet équilibre permettrait également d'expliquer la transposition des énones conjuguées 7 en hydrocarbures 8. Une étude actuellement en cours semble confirmer cette hypothèse (7). D'ailleurs il faut remarquer qu'un équilibre semblable est connu entre les éthers d'énol et les éthers allyliques (8).



SYNTHESES DES HYDROCARBURES DE REFERENCE

Les hydrocarbures 2a, 2b, 2c, 2d, 3a, 3c sont décrits dans les mémoires précédents. La diméthyl-1,1 tétraline 9a a été préparée par réduction de Wolf-Kishner (9) de la diméthyl-1,1 tétralone-2 (10) Le méthyl-4 isopropyl-1 indane 3d a été obtenu suivant la méthode décrite par Munavalli et Ourisson (11). La triméthyl-1,1,5 tétraline 9d a été synthétisée en six étapes à partir de la méthoxy-6 tétralone-2 13 suivant le schéma ci-après .



CONCLUSION

L'aromatisation des cétones β,γ-éthyléniques 1 peut donc avoir lieu, par l'intermédiaire de leurs esters d'énol, dans des milieux acides faibles. Ce nouveau mécanisme pourra, dans les milieux acides forts, entrer en compétition avec la transposition directe de l'acide conjugué de la cétone 1 en hydrocarbures tétraliniques 2 (1a) ; il suffira que, dans le milieu, l'énol puisse être bloqué sous forme d'ester. L'obtention d'isopropyl-1 indane 2a lors du traitement de l'octalone 1a par l'acide p-toluène sulfonique dans l'acide acétique, qui n'avait pu être expliquée par aucun des mécanismes précédemment démontrés (1), fournit un exemple de cette compétition.

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES : voir chapitre I

Transposition dans les conditions de Schmitt-Panouse

Les octalones 1 (300 mg) sont chauffées sous azote à 100° dans un mélange de bromure d'acétyle (0,9 ml) et d'acide α-bromopropionique (3 ml) pendant 6h. Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé par une solution de bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. Le résidu obtenu après traitement habituel est filtré sur silice. L'éther de pétrole élue 150 à 200 mg d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques.

L'étude analytique de ce mélange a été effectuée par CPV (colonne SE 30 10 % chrom.W., SE 52, 5 % Bentone-34 15 % chrom.W, PG 15 % chrom.W). L'identification des produits a été faite par exaltation du pic correspondant dans les chromatogrammes obtenus par mélange de la fraction hydrocarbonée avec des échantillons authentiques de chaque hydrocarbure, synthétisé par une voie indépendante. Le pourcentage relatif de chaque hydrocarbure a été calculé par évaluation de l'aire de son pic (par la méthode de triangulation) après étalonnage des colonnes.

Le mélange hydrocarboné a été séparé par CPV préparative (colonne SE 30 3 %, 5 m, 125°, temp. de sortie 180° temp.entrée 210° gaz vecteur N_2) en deux fractions 1 et 2 contenant respectivement les méthyl-tétralines 2 et un mélange de méthyl-tétralines 9 et d'isopropyl-1 indanes méthylés 3.

La fraction de méthyl-tétralines 2 correspondant à l'octalone 1d a été deshydrogénée sur Pd/C à 260° pendant 1 h.30 en un mélange de triméthyl-1,2,3 et triméthyl-1,2,4 naphtalène ; les proportions relatives en ont été déterminées en suivant la méthode décrite dans le mémoire précédent (1b).

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 1 et 2

Diméthyl-1,1 acétoxy-2 hexahydro-1,4,5,6,7,10 naphtalène 10a

L'octalone 1a (630 mg) est chauffée à reflux sous azote dans 15 ml d'acétate d'isopropényle et 0,05 ml d'acide sulfurique. Après 1 h. de chauffage on distille l'acétone formée et on laisse ensuite refluer encore 1 h. On extrait à l'éther. Après traitement habituel le résidu est filtré sur une colonne d'alumine (activité II-III). Le mélange éther-éther de pétrole(3-97) élue 660 mg de diméthyl-1,1 acétoxy-2 hexahydro-1,4,5,6,7,10 naphtalène, ayant en chromatoplaque le même Rf que l'octalone 1a

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1760 cm^{-1}
ν(C=C) 1720 cm^{-1}

RMN(CCl_4) : C-C<u>H</u>$_3$ 65 Hz (6 H , s)
O-C(=O)-C<u>H</u>$_3$ 125 Hz (3H,s)
C=C-<u>H</u> 314 Hz (1H, t ; J = 4 Hz) proton énolique
337 Hz (1H,t ; J = 4 Hz) proton vinylique

Analyse : $C_{14}H_{20}O_2$ Calc. % C 76,32 H 9,15
Tr. 77,00 9,23

SYNTHESE DES HYDROCARBURES DE REFERENCE

Méthyl-5 naphtol-2 16

A une solution éthérée d'iodure de méthyle magnésien préparée à partir de 4,5 g de magnésium et 20 ml d'iodure de méthyle, on ajoute en 1 h., sous azote, 15 g de méthoxy-6 tétralone-1 en solution dans 100 ml d'éther et 15 ml de THF. On laisse ensuite refluer pendant 1 h. Le résidu obtenu après traitement habituel est distillé sous 0,5 mm de Hg. Une partie (6 g) de la fraction (11 g) passant entre 68 et 72° est déshydrogénée par chauffage à 320° sous azote en présence de 2g de Pd/C à 5 % pendant 15 mn. On laisse refroidir , on reprend par l'éther et on filtre le catalyseur. L'éther est évaporé et progressivement remplacé par du méthanol. Par recristallisation on obtient 4,3 g de méthyl-5 méthoxy-2 naphtalène F = 48-49° (Litt. F = 48°(12))

A une solution de méthoxy-2 méthyl-5 naphtalène (4 g) dans l'acide acétique (60 ml) on ajoute 12 ml d'acide bromhydrique à 48 %. On chauffe à reflux pendant 4 h., puis on évapore la majeure partie du solvant sous pression réduite. On extrait à l'éther. Après traitement habituel et recristallisation dans l'hexane on recueille 3,6 g de méthyl-5 naphtol-2 F = 103-104° (Litt. F = 104-105° (12)).

Méthyl-5 tétralone-2 17

A une solution de méthyl-5 naphtol (2,6 g) dans l'ammoniac liquide (30 ml) et le t-butanol (1,7 g) on ajoute lentement 760 mg de sodium. Lorsque la coloration bleue a disparu on évapore l'ammoniac sous courant d'azote et on extrait rapidement à l'éther. Le résidu obtenu par traitement habituel est filtré sur 60 g de silice. Le mélange éther-éther de pétrole élue 2,2 g de méthyl-5 tétralone-2

IR (liquide pur) : 1715 cm^{-1} ; 1580 cm^{-1} ; 775 cm^{-1} ; 745 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : C=C-C$\underline{H}_3$ 156 Hz (3H, s)
C=C-C$\underline{H}_2$-C(=O) 204 Hz (2H , s)
C=C-$\underline{H}$ 400-420 Hz (3H, m)

Analyse : $C_{11}H_{12}O$ Calc. % C. 82,46 H 7,55
Tr. 82,33 7,35

Triméthyl-1,1,5 tétralone-2 18

A une solution de méthyl-5 tétralone-2 (1,9 g) et d'iodure de méthyle (4,4 g) dans le benzène (10 ml) on ajoute lentement en 20 mn 1,1 g d'hydrure de sodium. On laisse agiter à température ordinaire pendant 45 mn puis on chauffe 1 h.30 à reflux. On extrait au benzène. Après traitement habituel et recristallisation dans l'hexane on obtient 1,6 g de triméthyl-1,1,5 tétralone-2

F = 78°
IR (CCl_4) : ν(C=O) 1715 cm^{-1}
RMN (CCl_4) : C-C$\underline{H}_3$ 82 Hz (6H, s)
C=C-C$\underline{H}_3$ 137 Hz (3H , s)
C=C-$\underline{H}$ 410-435 Hz (3H , m)
Analyse : $C_{13}H_{16}O$ Calc. % C 82,93 H 8,57
Tr. 83,11 8,52

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : $\dot{F}$ = 190° (MeOH)

Triméthyl-1,1,5 tétraline 9d

L'hydrocarbure 9d a été préparé par réduction de Wolf-Kischmer de la triméthyl-1,1,5 tétralone-2 avec un rendement de 80 %.(9).

IR (film) : 782 cm^{-1} ; 725 cm^{-1} ; 1395 cm^{-1} ; 1375 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : C-$\underline{CH}_3$ 75 Hz (6H, s)
C=C-$\underline{CH}_3$ 130 Hz (3H, s)
C=C-$\underline{H}$ 405-430 Hz (3H,m)

UV : λ_{max}^{CH} 270 mμ (ε = 87) ; 262,5 mμ (ε = 114) épaulement à 255 mμ

Analyse : $C_{13}H_{18}$ Calc. C 89,61 H 10,39
Tr. 89,44 10,42

Diméthyl-1,1 tétraline 9a

L'hydrocarbure 9a a été préparé par réduction de Wolf-Kischner (9) de la diméthyl-1,1 tétralone-2 (10)

IR (film) : 1395 cm^{-1}, 1375 cm^{-1} ; 760 cm^{-1} ; 728 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{CH} 272 mμ (ε = 575) ; 265 mμ (ε =565) ; 261 mμ (ε = 465) ; 258 mμ (ε = 465) ; 253 mμ (ε = 425).

RMN (CCl_4) : C-$\underline{CH}_3$ 76 Hz (6H, s)
C=C-$\underline{H}$ 415-440 Hz (4H, m)

Analyse : $C_{12}H_{16}$ Calc. % C 89,94 H 10,06
Tr. 90,22 10,09

Isopropyl-1 méthyl-4 indane 3d

Cet hydrocarbure a été préparé à partir de l'acide méthyl-2 hydrocinnamique suivant la méthode de Munavalli et Ourisson (11)

IR (film : 765 cm^{-1} ; 705 cm^{-1}

UV : λ_{max}^{CH} 274 mμ (ε = 690) ; 266 mμ (ε = 670) épaulement à 269 mμ et 260 mμ

RMN (CCl_4) : $HC-\underline{CH}_3$ 45,5 Hz (3H, d ; J = 7 Hz)
58,5 Hz (3H, d ; J = 7 Hz)
$C=C-\underline{CH}_3$ 131 Hz (3H, s)
$C=C-\underline{H}$ 408 Hz (3H ,s).

BIBLIOGRAPHIE

(1) a - cf. p. 5
b - cf. p. 41

(2) J. SCHMITT, J.J. PANOUSE, P.J. CORNU, A. HALLOT, H. PLUCHET, P. CORMOY, Comp.Rend.Ac. Sc. Paris, 259, 1652 (1964), et Bull. Soc.Chim.France, 1965 p. 1934.

(3) A. MARQUET, Thèse d'Etat, Paris, 1961, p.24.

(4) a - H. WASSERMAN et P.S. WHARTON, J.amer.chem.Soc., 1960, 82, 1411 et 661 ;
b - R.L. ADELMAN, J.org.Chem., 1949, 14, 1057;
c - M. LEVAS, Ann.Chim., 1952, 709 ;
d - T. MUKAIYAMA et H. NOHIRA, Bull.Chem.Soc.Japan, 1960, 33, 1716.
e - G. SLINCKX et G. SMETS, Tetrahedron, 1966, 22, 3163 et références incluses.
f - Brevets allemand N° 313696 , N°503131 et N° 537363
g - Brevet americain, N° 1449918.

(5) C.W. SHOPPEE et G.A.R. JOHNSON, J.Chem.Soc., 1962, 2684; W.J.A. WANDENHEUVEL, R.M. MORIARTY et E.S. WALLIS, J.Org.Chem., 1962, 27, 725

(6) B.B. DEWHURST, J.S.E. HOLKER, A. LABLACHE-COMBIER, M.R.G. LEEMING J. LEVISALLES et J.P. PETE, Bull.Soc.Chim., 1964, 3259.

(7) P.BEY et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., à paraître.

(8) I. ELPHIMOFF-FELKIN et J. HUET, Tetrahedron Letters, 1966, 1933

(9) Organic Reactions, John Wiley Ed., Vol IV, p. 391.

(10) M.D. SOFFER, R.A. STEWART, J.C. CAVAGNAL, H.E. GELLERSON et E.A. BOXLER, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 3704.

(11) S. MUNAVALLI et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1964, p. 3103.

(12) Elsevier's Encyclopedia of organic chemistry, 1950, tome 12^B, p. 1393.

C H A P I T R E I V

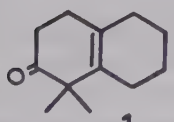
TRANSPOSITION EN MILIEU DEUTERIE

ET

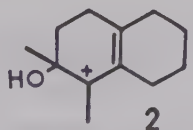
TRANSPOSITION DE SUBSTRATS DEUTERIES

Nous avons montré que dans les milieux acides présentant un faible caractère nucléophile, tel que l'acide trifluoroacétique (1), l'octalone 1 se transposait, par l'intermédiaire de l'ion allylique 2, en diméthyl-5,6 tétraline 3. Le mécanisme de l'aromatisation de l'ion 2 n'avait pas été précisé ; une tentative de suivre la réaction par RMN était restée vaine, les intermédiaires étant trop instables pour être décelés par cette méthode (2).

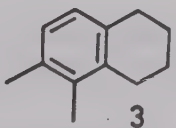
Récemment, de Boer et coll. (3) ont pu mettre en évidence certains intermédiaires instables dans le processus de cyclisation acido-catalysée de la ψ-ionone en β-ionone, en opérant dans un acide deutérié. Une étude semblable nous a permis de préciser le cours privilégié de la transformation de l'ion allylique 2 en diméthyl-5,6 tétraline 3.



1



2

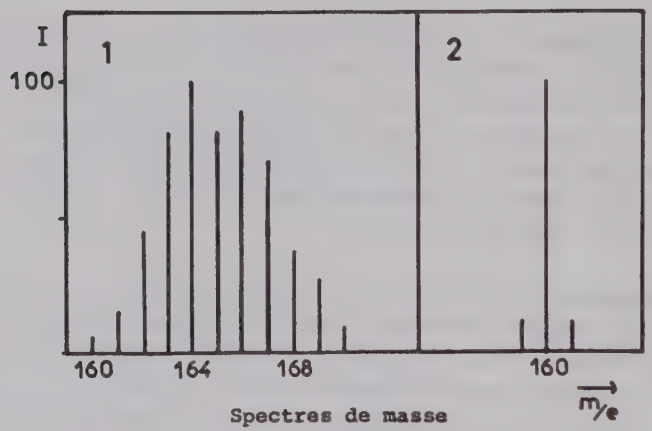


3

RESULTATS

L'hydrocarbure tétralinique 3 obtenu par transposition de l'octalone 1 dans l'acide trifluoroacétique deutérié contient, d'après le spectre de masse, une moyenne de 4,5 atomes de deutérium (une faible fraction de molécules contient jusqu'à 9 atomes de deutérium). Dans les conditions expérimentales employées (40 h à reflux sous azote),

la diméthyl-5,6 tétraline échange ses deux protons aromatiques * (4). En moyenne, il y a donc eu incorporation de 2,5 atomes de deutérium au cours de la transposition.



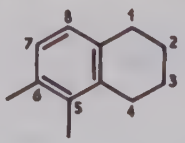
Spectres de masse

1) diméthyl-5,6 tétraline obtenue par réarrangement de l'octalone 1a dans l'acide trifluoroacétique deutérié

2) diméthyl-5,6 tétraline.

Par l'étude du spectre de RMN nous avons pu déterminer les positions où l'incorporation de deutérium est la plus importante.

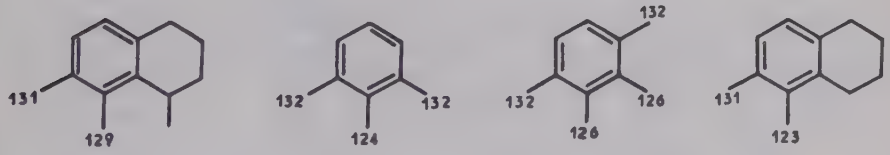
La diméthyl-5,6 tétraline présente un spectre de RMN possédant des signaux bien séparés pour chaque type de proton.



* Le spectre de masse montre qu'une faible proportion de molécules contient 3 et 4 atomes de deutérium.

- 4 protons méthyléniques* : 95-115 Hz (m)
- 4 protons benzyliques* : 140-170 Hz (m)
- 2 protons aromatiques* : 400 Hz (s)
- 2 méthyles aromatiques* : 123 Hz (s) et 131 Hz (s)

Par comparaison avec les déplacements chimiques des groupes méthyles du triméthyl-1,2,3 benzène et du tétraméthyl-1,2,3,4 benzène, les signaux à 123 Hz et à 131 Hz ont été attribués respectivement au méthyle porté par le carbone 5 (méthyle 5)et à celui porté par le carbone 6 (méthyle 6). Cette attribution est confirmée par le spectre de la triméthyl-4,5,6 tétraline**, dans lequel le signal méthyle à 123 Hz se trouve déplacé à 129 Hz. Schaeffer (5) et Gibbons (6) ont



en effet montré que l'interaction stérique entre les méthyles 4 et 5 doit entraîner un déplacement du signal de résonance du méthyle 5 vers les champs plus faibles.

Les valeurs de l'intégration des différents signaux permettent de calculer le pourcentage d'incorporation de deutérium en chaque posi-

---

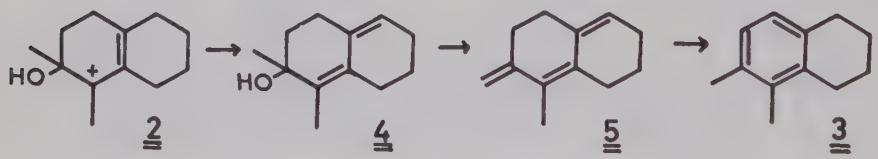
* Pour l'attribution des signaux cf. : NMR Spectra Catalog Varian

** Nous avons gardé la même numérotation que pour la diméthyl-5,6 tétralone. En fait, en nomenclature systématique cet hydrocarbure serait la triméthyl-1,7,8 tétraline.

tion ; ne disposant pas de référence dans le substrat*, nous avons utilisé comme étalon interne le nitrométhane** (7) ; les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1,

DISCUSSION

On constate que les 2,5 atomes de deutérium incorporés au cours de la transposition se retrouvent dans le méthyle 6 (1 atome) et en positions benzyliques (1 atome) et méthyléniques (0,2 atome). Ceci laisse supposer que l'aromatisation se fait principalement selon la séquence suivante :



2 → 4 → 5 → 3

La formation de systèmes conjugués entièrement transoïdes *** favorise certainement l'évolution de l'ion allylique 2 vers le diénol

---

* A priori, l'incorporation peut se faire à toutes les positions. On ne pourrait déterminer que des pourcentages d'incorporation relatifs.

** Le nitrométhane donne un signal de résonance à 259 Hz ; en dehors de la région des signaux de la diméthyl-5,6 tétraline.

*** Les systèmes conjugués transoïdes sont plus stables que les systèmes conjugués cisoïdes.

TABLEAU 1

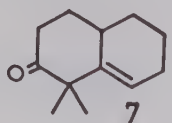
Substrat	CH_3 5	CH_3 6	CH_2 1 et 2	CH_2 3 et 4	H. aromatiques
octalone 1	0,05 ± 0,05	1 ± 0,05	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,85 ± 0,05
octalone 6	0,05 ± 0,05	1 ± 0,08	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,85 ± 0,05
octalone 7	0,05 ± 0,05	1 ± 0,07	2,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	1,85 ± 0,05
tétraline 3	-	-	-	-	1,85 ± 0,05

Les chiffres représentent le nombre moyen d'atomes de deutérium incorporé.

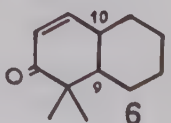
4 puis vers le triène 5*. L'isomérisation de ce dernier en hydrocarbure tétralinique 3 rend bien compte de l'incorporation d'un deutérium en position benzylique et d'un deutérium dans le méthyle 6.

Cette interprétation implique que l'échange hydrogène-deutérium se fait uniquement par l'intermédiaire de l'oléfine. D'après Otvos (8) cet échange pourrait se faire par une réaction directe entre l'ion carbonium et le deutéron ; la distribution, par hyperconjugaison, de la charge positive sur les hydrogènes en α favoriserait cette réaction. L'obtention par Kursanov (9) de t-butanol deutérié dans le groupe t-butyle lors de la solvolyse de l'iodure de t-butyle dans l'eau lourde semblait confirmer l'hypothèse d'Otvos. Malheureusement, Taft (10) a obtenu des résultats totalement opposés lors de la désamination nitreuse de l'isobutylamine dans l'eau lourde ; le t-butanol isolé ne contient aucune trace de deutérium. Récemment, Deno(11), en suivant par RMN les réactions d'échange hydrogène-deutérium dans les ions carbonium, a pu montré que cet échange se fait uniquement par l'intermédiaire de la double liaison**.

La distribution de deutérium dans les diméthyl-5,6 tétralines, obtenues par transposition des octalones 6 et 7, confirme l'isomérisation de la double liaison en position 9-10 (pour donner l'octalone 11, préala-



7



6

---

* La structure 5 est la seule possibilité d'avoir un triène entièrement transoïde dans ce système.

** Kursanov ayant employé un milieu non tamponné, il est probable que le t-butanol deutérié se forme par addition d'eau lourde sur l'isobutène, catalysée par l'acide iodhydrique libéré.

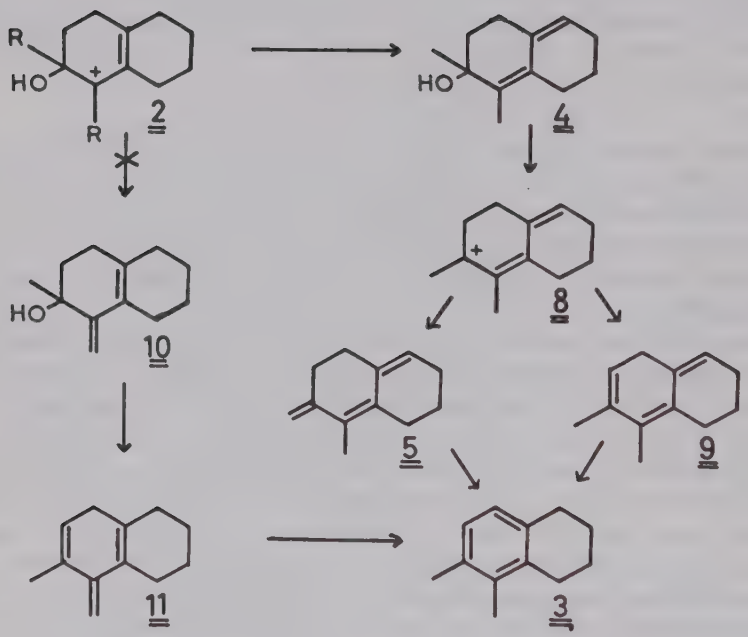
blement à l'aromatisation*. Aucun mécanisme raisonnable de transposition directe de la cétone conjuguée 6 ne permet d'expliquer la présence d'un atome de deutérium en position benzylique dans l'hydrocarbure tétralinique 3.

L'interprétation du spectre de masse de l'hydrocarbure 3, obtenu par transposition en milieu deutérié, de l'octalone 1 est rendue impossible du fait de l'incorporation plus ou moins forte de deutérium en chaque position de la molécule. Pour confirmer de manière plus nette l'incorporation d'un atome de deutérium dans le méthyle 6, nous avons synthétisé la Δ^8-diméthyl-d_6 -1,1 octalone-2** et nous l'avons transposée dans l'acide trifluoroacétique non deutérié. Normalement nous espérions obtenir une diméthyl-5,6 tétraline-d_5, c'est-à-dire ayant échangé au cours de la transposition un atome de deutérium du méthyle 6 avec un atome d'hydrogène. En fait, d'après le spectre de masse, l'échange n'a été que de 0,22 atome de deutérium. La RMN confirme que l'échange a eu lieu uniquement dans le méthyle 6. Par intégration, on trouve que 0,3 atome de deutérium a été échangé. A posteriori ce résultat n'est pas surprenant ; en effet la déshydratation du diénol 4 en triène 5 se fait suivant un mécanisme E_1 (12), l'ion carbonium intermédiaire 8 pouvant également se déprotoner en triène 9. La formation du triène 5b à partir de cet intermédiaire 8b exige la rupture d'une liaison carbone-deutérium ; l'effet isotopique primaire doit donc dans ce cas défavoriser la formation de ce triène au profit de celle du triène 9b (13).

---

* Ce résultat avait déjà été établi par RMN (cf. p. 22)

** Cette octalone a été obtenue suivant la méthode décrite p.28 en utilisant de l'iodure de méthyle trideutérié à 99 %



a : R = CH_3

b : R = CD_3

En conclusion, l'aromatisation de l'ion allylique 2 peut suivre plusieurs voies différentes ; l'obtention de molécules de diméthyl-5,6 tétraline 3 contenant jusqu'à 9 atomes de deutérium le prouve. Cette étude, néanmoins, a permis d'en préciser le cours privilégié et d'éliminer, du fait de l'absence de deutérium dans le méthyle 5, un certain nombre de voies passant en particulier par les intermédiaires 10 et 11.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P.E. PETERSON, J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 5169.

(2) cf. page 22

(3) Th.J. DE BOER, H.A. VANT'HOF et J.U. VEENLAND, Rec.Trav.Chim. Pays Bas, 1964, 83, 689.

(4) W.M. LAVER et K.C. SENAN, Pure and Applied Chem., 1964; 8, 435.

(5) T. SCHAEFFER, W.F. REYNOLDS et T. YONEMOTO, Canad.J.Chem., 1963, 41, 2969.

(6) W.A. GIBBONS et V.M. GIL, Mol.Phys., 1965, 9, 163.

(7) S. BARCZA, J.Org.Chem., 1963, 28, 1914.

(8) J.W. OTVOS, D.P. STEVENSON, C.D. WAGNER et O.BEECK, J.amer.chem. Soc., 1951, 73, 5741.

(9) D.N. KURSANOV, E.V. BYKOVA et V.N. SETKINA, Bull.Acad.Sciences URSS, Division Chimie (trad.anglaise), 1958, p.790.

(10) L.G. CANNEL et R.W. TAFT, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 5812.

(11) N.C. DENO,Progress in Physical Organic Chemistry, Intersciences Publisher, New York, Vol.2, 1964, p. 129.

(12) A. STREITWEISER, Solvolytic displacement reaction, McGraw Hill, New York, 1962, p.79.

(13) F.H. WESTHEIMER, Chem.Rev., 1961, 61, 265.

CONCLUSION GENERALE

De l'étude que nous avons menée, il ressort que la transposition acido-catalysée des systèmes cyclohexanoniques α,α -disubstitués β,γ - insaturés procède selon quatre voies réactionnelles différentes, compétitives qui conduisent soit à une aromatisation du cycle cétonique, soit à une aromatisation du cycle adjacent au cycle cétonique, accompagnée ou non d'une contraction de ce dernier. La voie principale suivie par la transposition dépend, d'une part de la nature du milieu et, d'autre part de la substitution du substrat.

Trois de ces voies réactionnelles débutent par des réactions classiques du groupe carbonyle ; la quatrième par contre suppose un équilibre entre un ester d'énol et un ester allylique. Un tel équilibre n'a jamais été décrit à notre connaissance et demande à être vérifié. Néanmoins, dans tous les cas, cette transposition trouve sa force motrice dans la possibilité d'obtenir un système aromatique thermodynamiquement plus stable que le système énonique.

Cette nouvelle transposition devrait pouvoir être utilisée en synthèse dans des cas simples, pour avoir de bons rendements, et également dans la détermination de structures partielles de composés naturels.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I : TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES DEPOURVU DE SUBSTITUANT A LA JONCTION DES CYCLES.... 5

- Transposition de la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2... 10
- Mécanisme de la transposition..... 12
  - milieu à faible caractère nucléophile..... 13
  - milieu possédant un caractère nucléophile. 15
  - conclusion..... 20
- Equilibre entre les isomères de position de double liaison de la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2..... 21
- Détermination du substrat subissant la transposition aromatisante..... 22
- Synthèses des octalones..... 24

Partie Expérimentale..... 25

CHAPITRE II : TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES POSSEDANT UN METHYLE ANGULAIRE..... 41

- Résultats..... 44
- Mécanismes de la transposition..... 45
- Synthèses des hydrocarbures tétraliniques..... 50
- Synthèses des triméthyl-naphtalènes..... 53

Partie Expérimentale..... 54

CHAPITRE III : TRANSPOSITION DE COMPOSES HYDRONAPHTALENIQUES DANS LES CONDITIONS DE SCHMITT-PANOUSE..... 60

- Transposition de la Δ^8-diméthyl-1,1 octalone-2... 64

Pages

- Mécanisme de la formation des hydrocarbures indaniques et hydrocarbures tétraliniques méthylés sur le noyau aromatique..... 65
- Mécanisme de la formation des hydrocarbures tétraliniques non méthylés sur le noyau aromatique.... 70
- Synthèses des hydrocarbures de référence..... 71
- Conclusion..... 72

Partie expérimentale..... 73

CHAPITRE IV : TRANSPOSITION EN MILIEU DEUTERIE ET TRANSPOSITION DE SUBSTRATS DEUTERIES..... 79
- Résultats..... 81
- Discussion..... 84

CONCLUSION GENERALE 91

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Développements récents dans la notion d'acidité"

Strasbourg le 21 Juillet 1967
Le Président du Jury,
G. OURISSON

VU

Strasbourg, le 21.8.1967
LE DOYEN,
J.H. VIVIEN

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 28.8.1967

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

M. BAYEN